Die
quantitative Bestimmung des Arsens
als Arsentrisulfid.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Fritz Baumann**
aus **Irsee.**

Referent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**
Korreferent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1907.

München 1907.
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Die
quantitative Bestimmung des Arsens
als Arsentrisulfid.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Fritz Baumann**
aus **Irsee.**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1907.

München 1907.
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung derselben stets entgegenbrachte; desgleichen dem Assistenten am genannten Laboratorium, Herrn Dr. Karl Daniel, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Inhalt.

Seite

Geschichtliches und Einleitung 1

I. Vorbereitender Teil.

1. Ausgangsmaterial 7
   a) Qualitative Untersuchung 7
   b) Quantitative Untersuchung 11
2. Reinigung der antimonhaltigen arsenigen Säure 12
   a) Darstellung von reinem, antimonfreien Arsenpentasulfid 14
   b) Darstellung von reinem Arsentrioxyd aus Arsenpentasulfid 15
3. Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften der arsenigen Säure 18

II. Experimenteller Teil 20

1. Fällung des Arsentrisulfids unter Aenderung der Salzsäure-Konzentration 21
   Verhalten des Arsentrisulfids zu heissem Wasser 29
   Trockenversuche mit Arsentrisulfid im Thermostaten . . 31
2. Die sulfhydrathaltigen Arsentrisulfidniederschläge und ihre Behandlung 33
3. Fällung des Arsentrisulfids unter Aenderung der Temperatur 43
4. Fällung des Arsentrisulfids unter Aenderung der Arsen-Konzentration 50
   Angaben über die Fällungsbedingungen des Arsentrisulfids 54
   Schlussbemerkung und Zusammenfassung der Ergebnisse. 57

Anhang.

1. Versuche über das Verhalten sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids beim Erhitzen im Lufttrockenschrank 61
2. Versuche über das Verhalten sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids beim Erhitzen in indifferenten Gasströmen (Wasserstoff- und Kohlendioxydstrom) 63

Die quantitative Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid.

Die ersten Angaben über die quantitative Bestimmung des Arsens als Trisulfid finden sich in dem Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose (1. Auflage 343; 1829) und zwar ist dieselbe hier fast schon genau so beschrieben, wie sie jetzt noch gebräuchlich ist. Darnach hat man »Schwefelwasserstoff solange durch die Auflösung der arsenigen Säure strömen zu lassen, bis diese vollständig damit gesättigt, und sie dann an einen sehr mässig erwärmten Ort zu stellen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Durch diese Massregel sollen die letzten Spuren von Schwefelarsenik, welche in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen werden«.

In der 6. Auflage (1871, 390) desselben Handbuches wird angeraten, »den gelösten Schwefelwasserstoff unter mässigem Erwärmen der Flüssigkeit durch Kohlensäure zu vertreiben; auch wird bereits in der 4. Auflage darauf aufmerksam gemacht, dass es für die Fällung der arsenigen Säure aus einer verdünnten wässrigen Lösung notwendig ist, Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen. Ueber die Menge derselben finden sich jedoch keine genauen Angaben.

Nach Puller (Z. anal. Ch. **10**, 45; 1871) soll die Lösung »stark sauer und ein grösserer Zusatz ohne fördernden Nutzen sein.«

Das gefällte, mit Wasser gewaschene Trisulfid, welches nach Rose »bei sehr gelinder Temperatur« (1. Auflage) resp. bei 100° (6. Auflage), nach Bunsen (Liebg. Ann. **192**, 305; 1878) bei 110° getrocknet werden soll ist nun,

»auch wenn die Lösung der arsenigen Säure keine reduzierten Substanzen enthielt, nicht ganz rein, sondern mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt.« (Rose, Hdb. der analyt. Chem. 1. Auflage 344; 1829). Deshalb empfiehlt Rose, einen Teil des auf gewogenem Filter getrockneten Schwefelarsens zu oxydieren und nach Ermittelung des Schwefelgehaltes als Bariumsulfat, das Arsen aus der Differenz oder als Magnesiumammoniumarseniat zu bestimmen, während Bunsen (Liebg. Ann. **192**, 305; 1878) so verfährt, dass er den im Niederschlag nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser noch festgehaltenen Schwefel durch zweimaliges Extrahieren mit Alkohol, viermaliges mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich nochmals durch dreimaliges Auswaschen mit Alkohol entfernt und das Sulfid dann bei 110° C trocknet.

Da nach Puller (l. c.) der Schwefelkohlenstoff, sich »nicht oder nur schlecht mit den zur Verdrängung des Wassers angewandten Flüssigkeiten (Alkohol und Aether) mischt und dadurch an seiner Wirkung verliert«, schlägt dieser vor, den scharf getrockneten Niederschlag auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff so zu behandeln, »dass man die ersten 50 ccm in Portionen von 10 ccm und wiederholt zum Uebergiessen anwendet, die späteren Mengen jedoch nach und nach zu 5 und 10 ccm durchlaufen lässt, um die letzten Spuren des Schwefels zu beseitigen.

Nach seiner Ansicht soll die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff fast entbehrlich sein, wenn der Schwefelwasserstoff unmittelbar nach der Fällung durch Kohlensäure vertrieben wird. Pullet filtriert, wie auch die früheren Autoren die Arsenniederschläge durch Papierfilter und findet dabei, dass das Arsentrisulfid stärker hygroskopisch ist als Filtrierpapier.

Die Angaben in den neueren Lehrbüchern der analytischen Chemie zeigen, dass im Wesentlichen noch heute die eine oder andere der angeführten Vorschriften empfohlen wird, denn die von Bunsen und Pullet gegebenen analytischen Daten lassen die nach ihren Angaben ausgeführte Methode als eine recht genaue erscheinen. Es hat jedoch

nicht an Versuchen gefehlt, dieselbe durch eine andere zu ersetzen und, nach der bei Trennungen fast immer notwendigen Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen, dieses in anderer Form zur Wägung zu bringen oder massanalytisch zu bestimmen.[1]) Diese Bemühungen haben fast durchweg zu keinem positiven Ergebnis geführt und nicht vermocht, die direkte Wägung von As_2S_3 zu ersetzen, obgleich die Benutzung gewogener Filter unbequem und zeitraubend ist und infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Filtrierpapiers die grösste Genauigkeit ausschliesst.

Mohr (Lehrbuch der Titriermethoden, 6. Auflage 366) schlägt deshalb vor das Filter zu eliminieren. Er löst das abfiltrierte und ausgewaschene Trisulfid in Ammoniak, dampft in einer gewogenen Schale auf dem Wasserbad zur Trockene ein und wägt als Trisulfid. E. Fischer (Lieb. Ann **208**, 182; 1881) destilliert das Arsen mit Ferrochlorid und Chlorwasserstoffsäure, Al. Classen & R. Ludwig (B. B. **18**, 1112; 1885 u. Z. anal. Ch. **25**, 105; 1886) mit Ferrosulfat und Salzsäure, vertreiben im Destillat durch einen starken Kohlensäurestrom die Luft, fällen sodann mit Schwefelwasserstoff, dessen Ueberschuss gleichfalls durch Kohlensäure entfernt wird, lassen den Niederschlag absitzen und hebern die darüber befindliche, klare Lösung ab. Das in der stark salzsauren Flüssigkeit zurückbleibende Arsentrisulfid wird in Ammoniak gelöst und mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd gekocht. Die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und aus dem Schwefel das Arsen berechnet. Bäckström (Z. anal. Ch. **31**, 652; 1892) oxydiert das erhaltene Trisulfid mit Salpetersäure zu Arsen- und Schwefelsäure, letztere verjagt man nach dem Eindampfen der Lösung in einer Platinschale und wägt den Rückstand als Arsenpentoxyd.

De Koningh (Chem. Centralbl. 1895 I, 300) erklärt die Bestimmung des Arsens als Trisulfid für sehr genau;

[1]) Ueber massanalytische Bestimmungen von Arsentrisulfid siehe u. a. Graeger (Z. anal. Ch. **5**, 139; 1866), Waitz (Z. anal. Ch. **10**, 158; 1871), C. Holthof (Z. anal. Ch. **23**, 378; 1884), Kessler (Popp. Ann. Ch. **95**, 213 u. **118**, 17), Champion u. Pullet (Bull. soc. chem. **26**, 541).

»wenn der Niederschlag mit Pentasulfid und Schwefel verunreinigt ist, bestimmt man letzteren nachträglich dadurch, dass man mit konz. Kalilauge bis zur vollständigen Lösung und hierauf mit Wasser und Kaliumpermanganat vorsetzt, bis die Flüssigkeit grünlichrot gefärbt ist; sodann gibt man Salzsäure bis zur vollständigen Aufhellung zu und fällt mit Bariumchlorid die entstandene Schwefelsäure«.

Die meisten der bisher genannten Methoden erfuhren noch eine genauere Prüfung durch Friedheim und Michaelis (Z. anal. Ch. **34**, 521; 1895). Sie sind die Ersten, welche bei der Filtration ihrer Arsenniederschläge Goochtiegel zur Anordnung brachten. Das aus salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer Stunde vollständig gefällte Arsentrisulfid filtrierten sie nach 10 Minuten langem Stehenlassen, wuschen gut aus und trockneten im Luftbade bei 105—110° C. Die Resultate, die sie dabei erhielten, waren jedoch sämtlich um **0,5—1** % zu hoch. Durch Oxydation des Sulfids mit rauchender Salpetersäure ermittelten sie nun, dass das Plus durch Schwefel verursacht war. Ein Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff vermindert zwar das Plus, beseitigte es jedoch keineswegs vollständig; da eine ungenügende Extraktion ausgeschlossen erschien — das Arsentrisulfid wurde 1 Stunde und noch länger Dämpfen siedenden Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt —, musste die Ursache wo anders liegen. Die beiden Autoren schreiben darüber wörtlich folgendes:

»Wäre nun der Ueberschuss im Gewichte des Niederschlags wirklich durch freien Schwefel verursacht, so ist nicht einzusehen, weshalb derselbe nicht durch siedenden Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden sollte. Als einzige Erklärung dafür bliebe die Annahme, dass der Niederschlag so kompakt wäre, dass er vom Extraktionsmittel nicht vollständig durchdrungen wurde. Das erscheint aber bei der oben beschriebenen Extraktionsweise recht unwahrscheinlich; viel mehr für sich hat die Annahme, dass der vom Schwefelkohlenstoff nicht extrahierte Schwefel gar nicht als solcher, sondern als Schwefelwasserstoff im Schwefelarsen vorhanden ist, d. h. dass dieses etwas beim Trocknen nicht zersetztes Arsensulfhydrat enthält.«

In einer Reihe von Versuchen, welche von Friedheim und Michaelis ausgeführt worden sind, hat sich diese Annahme als vollständig begründet bestätigt.

Friedheim und Michaelis sind übrigens nicht die Ersten, die auf eine Bildung von Sulfhydrat hinweisen. Bereits vor ihnen hat S. Linder und H. Picton (Chem. Soc. Journ. **61**, 114) und Nilson (J. pr. Ch. **14**, 145; 1876) die Bildung von Sulfhydrat beobachtet.

So fanden die zwei ersteren, dass bei der Fällung von arseniger Säure, welche in saurem, weinsaurem Kalium gelöst ist, durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag entsteht, der mehr Schwefel enthält, als sich für As_2S_3 berechnet. Auch das durch Eintragen einer salz- oder essigsauren Lösung von arseniger Säure in Schwefelwasserstoffwasser erhaltene Sulfid ist schwefelreicher als das reine Trisulfid. Sie vermuten, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff an das Sulfid gebunden ist; denn Schwefelkohlenstoff vermindert den Schwefelgehalt nicht, ein Wasserstoffstrom führt bei 115° C Schwefelwasserstoff aus dem Niederschlag fort. Die meisten der von ihnen gefundenen Werte führen zur Formel: $8As_2S_3 \cdot 1SH_2$.[1])

Die Bildung solcher Sulfhydrate macht infolgedessen auch alle die Methoden bei welchen aus dem Schwefelgehalt des Arsentrisulfids das Arsen berechnet wird ungenau und sofern es sich um die Bestimmung grösserer Arsenmengen handelt vollständig unbrauchbar. So fanden z. B. Friedheim und Michaelis, dass nach dem Verfahren von Classen-Ludwig (l. c.) die Resultate durchschnittlich um 6% zu hoch sind.

Unrichtig ist auch die Methode von Mohr (l. c.), da sich beim Eindampfen der ammoniakalischen Trisulfid-

[1]) Nilson (l. c.) macht über die Bildung von Sulfhydrat bei seinen ausführlichen Arbeiten über Schwefelarsenverbindungen folgende Mitteilung: »Der Gehalt an freiem Schwefel des Pentasulfids konnte aus keiner anderen Ursache hergeleitet werden, als dass dasselbe ursprünglich in Verbindung mit SH_2 als Sulfhydrat gefällt war . . . ., welches nachher in Berührung mit Luft beim Trocknen eine vollständige oder beinahe vollständige Zersetzung erlitten hatte« u. a. a. S. p. 150 »das Sulfhydrat behält nämlich hartnäckig etwas SH_2« . . . .

lösung stets arsenige Säure bildet. Auch die von Bäckström (l. c.) vorgeschlagene Bestimmung als AsO_{25} ist nicht einwandfrei, denn bei 330° C, wo das Arsenpentoxyd sich bereits verflüchtigt, ist keine Gewähr vorhanden, dass die letzten Spuren der Schwefelsäure auch vollständig sich verflüchtigen.

Alle die genannten Autoren nun, welche die Bildung von Sulfhydrat beobachteten und bestätigten, haben es zum grössten Teil bei der Konstatierung dieser Tatsache belassen und darauf verzichtet, die Bedingungen näher zu studieren, die bei der Fällung des Arsens als Trisulfid fördernden oder hemmenden Einfluss auf die Entstehung desselben haben und in welchem Grade diese quantitative Methode dadurch beeinträchtigt wird.

E. Leher (Inaug.-Dissert., München 1904) hat nun gefunden, dass die Bildung von Sulfhydrat abhängig ist von dem Säuregehalt der zu fällenden Arsentrioxydlösung. Ferner, dass heisser Alkohol bei Vorhandensein geringerer Mengen Sulfhydrat vollständig, bei Anwesenheit grösserer Mengen nur bis zu einem gewissen Grade zersetzend einwirkt. Schwefelkohlenstoff ist nach seinen Versuchen ohne Einwirkung auf dasselbe.

Vorliegende Arbeit hatte nun den Zweck, zu prüfen, inwieweit die Beobachtungen E. Lehers zutreffen. Da sich dessen Untersuchungen auf ein verhältnismässig grosses Gebiet, nämlich die Bearbeitung des analytischen Verhaltens der Sulfide von Arsen und Antimon erstreckten und somit auch programmässig nur einen mehr orientierenden Charakter tragen, sollen meine lediglich dem Trisulfid des Arsens gewidmeten Untersuchungen eine gründlich-systematische Durcharbeitung des Stoffes darstellen und insbesonders durch planmässiges Variieren sämtlicher Versuchsbedingungen deren Einfluss auf die Resultate feststellen, um so vor allem die Möglichkeit von Fehlerkompensationen auf das geringste Mass zu beschränken. Dieses Verfahren schien mir auch Aussicht zu bieten, zur Erkenntnis aller jener Daten zu gelangen, auf Grund deren allein ein vorläufig abschliessendes Urteil über die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der zu prüfenden Methode zustande kommen kann.

I. Vorbereitender Teil.

Das Ausgangsmaterial.

Als Ausgangs- bezw. Kontrollmaterial diente, reinstes »Weisses Arsenglas« in schönen grossen, vollständig durchsichtigen Stücken von der Muldenhütte (Freiberg), der Produktionszentrale für arsenige Säure.

1. Prüfung auf Reinheit.

Da das Material in grösseren Stücken vorhanden und mir daran lag, darüber sicher zu sein, dass dieselben nicht etwa in ihren Verunreinigungen bedeutende Schwankungen aufwiesen, nahm ich zunächst 3 der grössten und zerrieb jedes einzeln für sich, zuerst in einer Porzellan- und dann weiter in einer Achatreibschale. Auf diese Weise wurden 3 verschiedene Proben hergestellt und zunächst einer qualitativen und hierauf der quantitativen Analyse unterworfen.

Qualitative Untersuchung: Obwohl das Kontrollmaterial seiner Darstellung nach kaum nennenswerte nicht flüchtige Verunreinigungen enthalten konnte, wurde trotzdem auf solche geprüft. Zu diesem Zweck wurde 5,0286 g As_2O_3 in einem gewogenen Porzellantigel der Sublimation unterworfen und nach beendigter vollständiger Sublimation der verbleibende Rückstand gewogen. Er betrug nur 0,4 mgr, also auf die angewandte Substanz berechnet 0,007 %. In Anbetracht der verwendeten grossen Substanzmenge konnte das vorliegende Ausgangsmaterial in dieser Hinsicht als chemisch rein gelten und es blieb jetzt nur mehr übrig, auf eventuell anwesende flüchtige Verunreinigungen zu prüfen. Von diesen konnte nur noch Antimon in Betracht kommen.

Zur Ermittelung des also noch in Frage kommenden Antimongehalts erschien mir am geeignetsten eine von O. Koehler (Arch. d. Pharm. **27**, 406—409 und Z. anal. Ch. **29**, 192; 1890) für die quantitative Trennung von Antimon und Arsen empfohlene Methode.[1]) Er stellte zuerst

[1]) L. F. Nilson (Z. analyt. Chem. **16**, 424; 1877) erwähnt eine charakteristische Reaktion des Antimons, von der er schreibt, dass diese gestattet, äusserst kleine Spuren dieses Elements auch neben Arsen zu entdecken. Er teilt darüber folgendes mit:

»Um dies zu zeigen braucht man nur 1—2 g Natriumhyposulfit in einigen ccm Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit ebensoviel einer gesättigten Lösung schwefliger Säure zu versetzen und dann eine unwägbare Menge von Brechweinstein hinzuzufügen. Die Flüssigkeit, welche beim Zusatz der schwefligen Säure gelblich gefärbt wird, kocht man, nachdem der Brechweinstein gelöst ist, in einem Probierröhrchen. Dabei trübt sie sich etwas von ausgeschiedenem Schwefel, welcher jedoch bald wieder verschwindet und opalisiert nach einige Augenblicke fortgesetztem Kochen rot mit bläulichem Reflex oder mit derselben Farbenerscheinung, als wenn Spuren seleniger Säure von schwefliger Säure und Salzsäure reduziert werden und wie es scheint mit eben derselben Empfindlichkeit. Durch diese Reaktion ist es z. B. möglich in »arseniger Säure« auch die kleinste Beimischung von Antimonoxyd schnell zu entdecken, was man mit den vorher bekannten Reaktionsmitteln kaum erzielen konnte.«

Ich habe nun zunächst diese Reaktion auf ihre Brauchbarkeit geprüft und kann bestätigen, dass es möglich ist, mit derselben auch bei Anwendung von nur Bruchteilen eines Milligramms einer reinen Antimonverbindung das Antimon noch deutlich nachzuweisen.

Das bei dieser Reaktion offenbar entstehende, stark rot gefärbte Antimonoxysulfid ($2SbCl_3 + 3S_2O_3Na_2 = Sb_2S_2O + 6NaCl + 4SO_2$) bleibt lange in der Flüssigkeit suspendiert und verleiht selbt bei Anwesenheit der geringsten Mengen an Antimon der Flüssigkeit deutliche Rotfärbung.

Um jedoch sehr wenig Antimon neben viel Arsen sicher zu erkennen, bedürfen die Angaben Nilsons einer genaueren Präcisierung. Nach meinen Versuchen gelingt der Nachweis von kleinen Mengen Antimon neben viel Arsen (als arsenige Säure bezw. deren lösliche Salze) nur dann sicher, wenn Natriumthiosulfat in grossem Ueberschuss angewendet wird. Ist dies nicht der Fall, so scheidet sich alsbald beim Kochen Schwefelarsen aus, welches die charakteristische Färbung des Antimonoxysulfid verdeckt. Liegt das Arsen als Arsensäure bezw. als arsensaures Salz vor, so gelingt der Nachweis besser, weil die Arsensäure durch Kochen mit Natriumthiosulfat und schwefligе Säure nicht oder nur schwer verändert wird. Kocht man nämlich Arsensäure oder ein lösliches Salz derselben mit Natriumthiosulfat und schwefliger Säure,

fest, dass aus einer Lösung von Antimon und Arsen in starker Salzsäure nur das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, wenn beide in der dreiwertigen Form vorliegen und auf 1 Teil Antimonoxydlösung mindestens 2 Teile konzentrirte Salzsäure treffen.

C. Leher (l. c.) hat die Methode von O. Koehler modifizirt. Er wies nach, dass sich dieselbe sehr wohl auch auf Arsen- und Antimonsäure ausdehnen lasse. Dazu ist jedoch erforderlich

1. dass das gesamte Arsen als Arsensäure vorliegen muss,
2. dass die Lösung während der Fällung mit SH_2 auf 70° C. erhalten bleibt,
3. dass der Schwefelwasserstoff in lebhaftem Strom $1-1^1/_2$ Std. eingeleitet wird und
4. dass die zu fällende Lösung bei Anwesenheit grösserer Mengen Antimon mindestens 60% conc. Salzsäure enthält. Handelt es sich jedoch um nur 0,5% Antimon und weniger (der Rest Arsen), so genügt bereits ein Gehalt von 33% conc. Salzsäure zur vollständigen Trennung.

---

so fällt kein Schwefelarsen, es tritt nur nach sehr langem Stehen bezw. nach dem Erkalten auf.

Die charakteristische Rotfärbung tritt, wie Nilson angibt, nicht immer gleich beim Kochen der Lösung ein, sondern sie erscheint oft erst beim Erkalten derselben.

Hat man eine schwerlösliche Arsenverbindung (arsenige Säure) auf Antimon zu prüfen, so lässt es sich trotz Anwendung von viel Natriumthiosulfat und schwefliger Säure nicht vermeiden, dass sich Schwefelarsen ausscheidet. Dieses ist jedoch dann bei Anwesenheit von Antimon stark orange gefärbt und verrät dadurch das Vorhandensein von Antimon. Bei Anwendung von 3 gr meiner »arsenigen Säure« die 0,063% Sb enthält, gelang es mir, dasselbe noch deutlich nachzuweisen.

Der Nachweis des Antimons neben viel Arsen nach der Köhlerschen (l. c.) Methode ist jedoch der von Nilson entschieden vorzuziehen. Sie ist ungleichlich sicherer wie diese, und hat den weiteren Vorteil, dass sie nicht allein den qualitativen Nachweis, sondern auch die quantitative Bestimmung von geringen Mengen Antimon neben viel Arsen gestattet.

Aus Leher's Untersuchungen geht hervor, dass diese Methode die Trennung der geringsten Spuren eines Antimongehalts von grossen Arsenmengen mit Leichtigkeit gestattet, so dass ich dieselbe als ein vorzügliches Mittel zur qualitativen und quantitativen Prüfung meines Ausgangmaterials auf einen etwa vorhandenen Antimongehalt betrachten konnte.

Von den oben erwähnten 3 Proben wurde nun je 1 gr abgewogen in einem Erlenmeyerkölbchen mit vorher auf Reinheit geprüfter konz. Salpetersäure übergossen und eine Stunde sich selbst überlassen. Dann vorsichtig auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der nitrosen Dämpfe erwärmt, hierauf in eine Porzellanschale gespült, bis zur Trockene bezw. bis zum Sirup eingedampft, nochmals mit konz. Salpetersäure aufgenommen und wieder eingedampft, um sicher zu sein, dass alles Arsentrioxyd oxydiert war. Nun wurde mit Wasser aufgenommen und nochmals eingedampft um sämtliche Salpetersäure wegzubringen. Die so erhaltene Arsensäure wurde nun mit 300 ccm einer $6^1/_2$ fach normalen Salzsäure in ein Becherglas gespült und in diese Lösung bei 70^0 C. eine Stunde lang ein starker Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die ersten 60—70 Blasen erzeugten noch keinerlei Fällung, dann trat eine schwachmilchige Trübung ein und kurz darauf Gelbfärbung und alsdann starke Fällung von Arsenpentasulfid, das sich rasch zusammenballt. Bei meiner verwendeten Salzsäurekonzentration scheint sich in der Hitze bereits etwas Arsen zu verflüchtigen. Die oberen Wände des Becherglases und die Innenwand des Uhrglases, mit welchem das Fällungsgefäss bedeckt war, zeigten einen schwachgelben Anflug von Schwefelarsen. In diesem Falle handelte es sich jedoch nicht darum, das Arsen quantitativ als Niederschlag zu bekommen, sondern viel mehr darum, eventuell anwesendes Antimon sicher in Lösung zu halten, aus diesem Grund wurde diese starke Konzentration gewählt. Das gefällte Arsenpentasulfid wurde heiss durch ein mit derselben starken Salzsäure befeuchtetes Filter filtriert. Das vollständig klare Filtrat vom Arsenpentasulfid wurde nach dem Erkalten in

je 1500 ccm Wasser, das zuvor mit Schwefelwasserstoff gesättigt war eingerührt und über Nacht stehen gelassen.

Sämtliche 3 Proben zeigten bereits beim Einrühren eine schwache Gelbfärbung, die durch das Stehenlassen über Nacht stärker, bezw. gelbrot wurde. Nach dem Filtrieren durch ein kleines Filter blieb auf demselben deutlich rotes Antimonsulfid.

Quantitative Bestimmung des Antimongehalts: Von dem im Exsikkator getrockneten As_2O_3-Pulver wurden 3 Proben abgewogen: (1,0560+0,9846+1,2744)=3,3150 gr As_2O_3. Jede derselben wurde auf die gleiche Weise, wie bei der qualitativen Untersuchung beschrieben, mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert, nach zweimaligem Eindampfen mit 200 ccm einer $6^1/_2$fach normalen Salzsäure aufgenommen. Dann bei 70° C. eine Stunde lang ein flotter Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet, heiss durch ein gewöhnliches Filter (vorher mit $6^1/_2$fach normaler Salzsäure befeuchtet) filtriert und mit heisser $6^1/_2$fach normaler Salzsäure ausgewaschen (ca. 100 ccm zum Auswaschen verwendet).

Das Filtrat der Arsenfällung, das also incl. der 100 ccm Waschflüssigkeit aus 300 ccm $6^1/_2$fach normaler Salzsäure bestand, wurde in 1500 ccm gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser eingerührt. Die Lösung war also nun in Bezug auf Salzsäure ungefähr einfach normal.[1]) Dabei trat sofort eine deutliche rötliche Trübung auf. Nach ca. 12stündigem Stehen wurde der gesamte Niederschlag der 3 Fällungen auf einem gemeinschaftlichen Filterchen gesammelt, in reiner Kalilauge gelöst und in die kalische Lösung bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und dann bis ca. $^1/_5$ des Gesamtvolumens eingedampft, nochmals mit konzentrierter Salzsäure versetzt und wieder bis zum gleichen Volumen eingedamfpt. Hierauf diese oxydierte Lösung mit Wasser soweit verdünnt, dass sie in Bezug auf Salzsäure höchstens normal war und nun $1^1/_2$ Std. bei Zimmertemperatur ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

[1]) Bei dieser Konzentration scheidet sich nach im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen sämtliches Antimon als Sulfid aus.

Der charakteristisch orangerot gefärbte Niederschlag wurde nach dem Absitzen durch ein Siebröhrchen filtriert mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und ein paar Mal mit heissem 96% Alkohol abgesaugt und bei 105° C. getrocknet und gewogen.

Da es sich hier nur um geringe Mengen Antimon handelt, wurde der gewogene Niederschlag als Sb_2S_5 berechnet. Auf diese Weise fand ich bei 3,3150 gr As_2O_3 Ausgangssubstanz 0,0029 gr Sb_2S_5 entsprechend 0,0020 gr Sb_2O_3. Auf die angewandte Menge berechnet also 0,063% Sb_2O_3.

2. Reinigung der antimonhaltigen arsenigen Säure.

Sämtliche arsenige Säure des Handels, sowohl die krystallisierte, wie die amorphe Modifikation ist mehr oder weniger antimonhaltig. Selbst die als vollständig »antimonfrei« angepriesenen Produkte »Acidum arsenicosum pro analysi« und »Acidum arsenicosum purum totum« oder wie sie sonst bezeichnet werden mögen, enthalten immer einige Zehntel % Sb_2O_3. Als reinstes im Handel erhältliches Produkt darf wohl das von mir auf Antimongehalt geprüfte »Weisse Arsenglas« der Muldener Hütte betrachtet werden, von dem die mir vorliegende Probe noch 0,063% Sb_2O_3 enthält.

Ich habe schon erwähnt, dass die von O. Koehler (l. c.) angegebene und von Leher (l. c.) auf ihre Brauchbarkeit geprüfte Methode die geringsten Mengen Antimon neben sehr viel Arsen mit absoluter Sicherheit nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen gestattet, wie keine andere. Und der Grund, warum so kleine Antimonoxydmengen, die sich stets auch in der reinsten käuflichen arsenigen Säure finden, von den Analytikern der Fabriklaboratorien offenbar übersehen werden, mag darin zu suchen sein, dass genannte Methode in Vergessenheit geraten ist; denn tatsächlich ist sie auch aus fast sämtlichen Hand- und Lehrbüchern verschwunden.

Da nun die Beschaffung wirklich antimonfreier arseniger Säure nicht möglich, für meine Zwecke aber (Quantitative

Bestimmung des Arsens als Trisulfid) ein absolut antimonfreies Produkt unbedingt erforderlich war, so sah ich mich gezwungen, nach einer geeigneten Methode zu suchen, die mir die Reinigung des käuflichen Materials von so geringem Antimongehalt gestattet.

Die gewöhnliche Reinigung der arsenigen Säure geschieht durch Sublimation, zweckmässig mit etwas Kaliumkarbonat zur Zurückhaltung des mitsublimierten As_2S_3; dabei erhält man durch rasches Abkühlen mehr pulveriges, durch langsames Abkühlen der Dämpfe mehr glasiges As_4O_6 (Dammer Hdb. der anorg. Chem. Bd. II[1], 167).

Gmelin-Kraut (Hdb. der anorg. Chem. II[2], 551, 1897): Manches Arsenikglas, z. B. das von Andreasberg, enthält Antimonoxyd, das bei der Sublimation nur zum kleinen Teil zurückbleibt und durch kalte Salzsäure dem Arsenikglas allmählich entzogen wird. Wiggers (Ann. Pharm. **41**, 347), Streng (Berg- und Hütten m. Zeitung **14**; 128; F. B. 1860, 171), Kessler (Pogg. Ann. 95., 207) lösen nach Berzelius'Vorgang käuflich arsenige Säure zur Reinigung in warmem Ammoniakwasser, verdampfen das Filtrat und sublimieren den Rückstand. Nach Wöhler's Beobachtung (Ann. Pharm. **101**, 364) schützt jedoch das Auflösen in Ammoniak nicht gegen Antimongehalt.

Die bisher gebräuchlichsten Arten der Reinigung der arsenigen Säure von Antimon sind also teils mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, langwierig und schliesslich doch nicht ganz vollständig. Friedheim und Michaelis (B. B. **28**., 1417; 1895) empfehlen nun zur Gewinnung reinen Arsentrioxyds folgendes Verfahren:

Etwa 40 gr käufliches Arsentrioxyd werden in einem 250 ccm fassenden Destillationskolben mit 100 ccm Methylalkohol übergossen und dann wird Salzsäure eingeleitet, wobei die sich sehr stark erwärmende Flüssigkeit abzukühlen ist, um so ein vorzeitiges Fortgehen des Alkohols zu vermeiden. Nach erfolgter Sättigung wird aus dem Wasserbad in eine gut schliessende Vorlage destilliert, die Destillation, um Antimon möglichst zurückzuhalten, unterbrochen,

wenn noch einige Cubikcentimeter Flüssigkeit in dem Kolben vorhanden sind und das Destillat mit soviel Wasser verdünnt, das As_2O_3 sich gerade ausscheidet. Etwa mit übergegangenes Antimon bleibt dabei in der sehr stark sauren Flüssigkeit gelöst.

Das Trioxyd wird nach dem Absaugen und vollständigen Verdrängen der Flüssigkeit durch Wasser bei 110° getrocknet. Es hat eine schön krystallinische Beschaffenheit und ist nicht hygroskopisch.

Durch dieses Verfahren wird augenscheinlich der Zweck der Reinigung der arsenigen Säure von einem etwaigen Antimongehalt vollständig erreicht und ich hätte keinen Grund gehabt einen anderen Weg einzuschlagen, wären nicht die im hiesigen Laboratorium mit der erwähnten Köhler'schen Arsen-Antimontrennungsmethode gemachten Erfahrungen derart günstig gewesen, dass sie mir die Anwendung derselben auch für den vorliegenden Zweck nahelegten. Ich gewann auf diese Weise zunächst natürlich nicht reine arsenige Säure, sondern nur »Antimon«freies Arsensulfid, das in solche übergeführt werden musste, worauf ich später zurückkommen werde.

1. Darstellung von reinem, antimonfreiem Arsenpentasulfid: Je ca. 12 gr meines fein gepulverten Ausgangsmaterials wurden genau wie auf pag. 9 angegeben, mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert mit 2400 ccm einer $6^1/_2$fach normalen Salzsäure in einen 3 l fassenden Rundkolben gespült und in diese Lösung bei 70° C. 1—$1^1/_2$ Std. ein sehr lebhafter Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Einstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff genügte in allen Fällen zur vollständigen Fällung. Hierauf wurde heiss (bei 70°) durch eine grosse Porzellannutsche, deren Filter zuvor mit Salzsäure von derselben Konzentration befeuchtet war, filtriert. Obwohl das heiss und aus so stark saurer Lösung gefällte Arsenpentasulfid sich äusserst leicht filtrieren lässt, ist es doch empfehlenswert bei der Filtration gehärtete Filter zu benützen, um gegen Schluss derselben und beim darauffolgenden Auswaschen eine

Wasserstrahlpumpe anschliessen zu können. Ein Durchreissen des Filters ist dann nicht zu befürchten und das Auswaschen wird wesentlich erleichtert. Letzteres erfolgt durch eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte heisse (70° C.) Salzsäure ($6^1/_2$ fach normal) und dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nach vollständigem Auswaschen wurde das Arsenpentasulfid bei 105° C. getrocknet. Auf diese Weise stellte ich mir nach und nach 300 gr As_2S_5 dar.

2. Darstellung von reinem Arsentrioxyd: Die Ueberführung des reinen, antimonfreien Arsenpentasulfids in Arsentrioxyd geschah durch Verbrennen und zwar wurden zunächst Verbrennungsversuche im Luftstrom ausgeführt. Das in einem Porzellanschiffchen befindliche, getrocknete As_2S_5 wurde in eine etwas geneigte, beiderseits offene Röhre gebracht — das Schiffchen lag am tiefer liegenden Teil des Rohres — während des Erhitzens wirkte dann das aufsteigende Rohr nach Art eines Kamins.

Bei schwachem Erhitzen schmilzt das Arsenpentasulfid und wird dabei dunkler bis rot. Erhitzt man stärker, so destilliert arsenhaltiger Schwefel. Bei noch längerem und intensiverem Erhitzen geht immer mehr Schwefel fort und man erhält im Schiffchen eine dunkelrote bis schwarzbraune Masse, welche fast nur mehr aus Arsentrisulfid besteht. Setzt man das Erhitzen fort, so bildet sich nun arsenige Säure, die allerdings durch mitsublimiertes Arsentrisulfid gelb gefärbt ist.

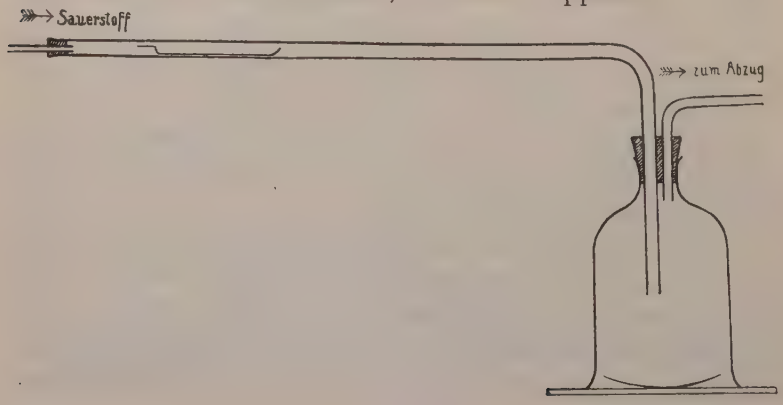
Die Ueberführung des Arsenpentasulfids in Arsentrioxyd auf diese Weise ist nur eine unvollständige und erst durch wiederholtes Sublimieren erhält man eine von As_2S_3 fast freie arsenige Säure. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden deshalb fallen gelassen und der Luftstrom durch einen Sauerstoffstrom ersetzt.

Ich will gleich vorwegnehmen, dass es hier sehr zweckmässig ist, das Arsenpentasulfid in einem Porzellanschiffchen zuerst etwas vorzurösten, um so einen grossen Teil des Schwefels wegzubringen. Die Verbrennung geht dann rascher und ruhiger von statten und das Mitdestillieren

von Schwefel wird vermieden. Man erhitzt am besten solange bis das Pentasulfid eine dunkelrote bis schwarzbraune Farbe angenommen hat. Bis zu diesem Punkt geht fast noch kein Arsen sondern nur Schwefel fort.

Das Schiffchen wurde mit der zur Verbrennung bestimmten Menge Arsenpentasulfid (ca. 1—$1^1/_2$ gr) beschickt, behufs Vorröstung des Inhalts, wie oben angegeben über freier Bunsenflamme gelinde erhitzt und hierauf in eine etwa 50 cm lange und $1^1/_2$ cm weite Röhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht. An das eine Ende derselben wurde ein mit Sauerstoff gefüllter Gasometer und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche zum Trocknen und Regulieren des Gasstroms angeschlossen. Alsdann wurde Sauerstoff in mässig starkem Strom durchgeleitet und das Schiffchen in der dem Gasstrom entgegengesetzten Richtung fortschreitend erhitzt. Das Schwefelarsen verbrannte dabei in kürzester Zeit mit intensiver Lichtentwicklung ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Ein beträchtlicher Teil der gebildeten arsenigen Säure kondensiert sich bereits in dem Rohr selbst, die Hauptmenge wird jedoch durch den Sauerstoffstrom mit dem Schwefeldioxyd aus dem Rohr entführt und fällt infolge des hohen spezifischen Gewichtes (ca. 3,6) als schwerer Rauch zu Boden.

Diese letztere Eigenschaft ermöglichte mir die Anordnung einer sehr einfachen Kondensationsvorrichtung für die Dämpfe der arsenigen Säure. Die beigegebene Skizze veranschaulicht den benützten, einfachen Apparat.



Eine knieförmig gebogene Glasröhre (70 cm lang und $1^1/_2$ cm weit) wird in eine tubulierte Glasglocke (25 cm hoch und 12 cm innerer Durchmesser) mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen so eingesetzt, dass der absteigende Teil der Röhre bis über die Hälfte in dieselbe hineinragt. Durch die zweite Bohrung des Stopfens geht eine Ableitungsröhre, welche die gebildete schweflige Säure in den Abzug entweichen lässt. Die Glasglocke selbst sitzt dicht auf einer Glasscheibe auf und auf dieser liegt ein dem inneren Durchmesser der Glocke angepasstes Uhrglas.

Um nun die arsenige Säure gleich das erste Mal ganz frei von noch unverbranntem Schwefelarsen zu erhalten, ist ein ziemlich kräftiger Sauerstoffstrom anzuwenden. Bei Darstellung grösserer Mengen arseniger Säure kann man mit grossem Vorteil anstatt des genannten Gasometers eine Sauerstoffbombe mit Reduzierventil anschliessen. Mit einer solchen lässt sich der Gasstrom genau und beliebig regulieren. Ein zu starker Strom bringt natürlich Verluste an Arsentrioxyd, das mit der schwefligen Säure hinweg geführt wird, mit sich. Die geeignetste Stromstärke lässt sich nach ganz kurzen Versuchen ermitteln.

Die arsenige Säure sammelt sich als schneeweisses, lockeres Pulver auf dem Uhrglas an. Der in der Glasröhre verbleibende Teil an arseniger Säure lässt sich leicht und vollständig durch Erhitzen bei andauerndem Sauerstoffstrom in die Glasglocke übertreiben.

Die so gewonnene arsenige Säure wird, um sie absolut frei von Schwefelarsen zu bekommen, nochmals sublimiert und zwar auf dieselbe Weise wie das Schwefelarsen, jedoch unter Benützung eines nur schwachen Gasstroms.

Um dieselbe nun noch von anhaftenden kleinen Mengen Schwefelsäure zu befreien, wird sie mit Wasser gewaschen und dann bei 105^0 C. getrocknet.

Das so gewonnene in Kalilauge, Salzsäure und viel heissem Wasser vollständig und klar lösliche Präparat

konnte als vollkommen rein gelten und bildete das Ausgangsprodukt für meine Untersuchungen.

Ausbeute: Verbraunt wurden 250 gr As_2S_3, ergaben nach dem Verbrennen und nochmaligem Sublimieren und Auswaschen 120 gr As_2O_3 = ca. 75%.

Versuche über die hygroskopischen Eigenschaften der arsenigen Säure: Um Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, ob das auf dem vorbeschriebenen Wege erhaltene Arsentrioxydpulver etwa durch Aufnahme von Wasser Ursache von Fehlern bei der Abwägung der Probesubstanz sein könne, führte ich folgende Versuchsreihe aus:

Die Substanz wurde zuerst 2—3 Stunden bei 105° C. im Lufttrockenschrank erhitzt, im Exsikkator erkalten gelassen und dann gewogen. 8,9002 gr dieser getrockneter As_2O_3 nahmen bei 24stündigem Stehen an der Luft (im Wägezimmer) 3 mgr zu = 0,033%. Dieselbe Substanz wurde dann wieder 2—3 Stunden bei 105° C. in Thermostaten gesetzt und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen: 8,9002 gr.

Um nun konstatieren zu können, in welcher Zeit die arsenige Säure die 3 mgr Feuchtigkeit aufgenommen hat, liess ich die exsikkatortrockene Substanz wieder 24 Stunden im Wägezimmer stehen und wog nach Ablauf je eines der in folgender Zusammenstellung angegebenen Zeitintervalle:

Exsikkatortrockene Substanz:	8,9002 gr				
Nach 10' langem Stehen	: 8,9005 gr	Zunahme	0,30 mgr		
» 20' » »	: 8,9005 gr	»	0,00	»	
» 30' » »	: 8,9005 gr	»	»	»	
» 1 Std. » »	: »	»	»	»	
» 12 Std. » »	: 8,9018 gr	»	1,60	»	
» 24 Std. » »	: »	»	0,00	»	
		Gesamtzunahme	1,90 mgr		

Auf die gleiche Weise wurden noch zwei weitere Proben behandelt:

I. 5,4774 gr As_2O_3

Nach	10'	langem	Stehen	:	5,4774	gr	Zunahme	:	0,00	mgr
»	20'	»	»	:	»	»	»	:	»	»
»	30'	»	»	;	»	»	»	:	»	»
»	45'	»	»	:	»	»	»	:	»	»
»	1 Std.	»	»	:	»	»	»	:	»	»
»	1½	»	»	:	5,4776	gr	»	:	0,20	»
»	2	»	»	:	»	»	»	:	0,00	»
»	12	»	»	:	5,4785	gr	»	:	1,10	»
»	24	»	»	:	»	»	»	:	0,00	»

Gesamtzunahme 1,30 mgr

II. 3,0519 gr As_2O_3

3,0519	gr	As_2O_3	Zunahme	:	0,00	mgr
»	»	»	»	:	»	»
»	»	»	»	:	»	»
»	»	»	»	:	»	»
»	»	»	»	:	»	»
»	»	»	»	:	»	»
3,0523	gr	»	»	:	0,40	»
3,0528	»	»	»	:	0,90	»
3,0532	»	»	»	:	1,30	»

Gesamtzunahme 2,60 mgr

Die Differenzen in den aufgenommenen Maximalwassermengen erklären sich wohl aus dem nicht bei allen Versuchen gleichmässigen Feuchtigkeitsgehalt der Luft.

Ersichtlich ist aber aus dieser Versuchsreihe, dass die arsenige Säure praktisch als nicht hygroskopisch zu betrachten ist, zumal wenn man bedenkt, dass hier relativ grosse Mengen zur Anwendung kamen und dass eine Gewichtszunahme erst nach sehr langem Liegen an der Luft eintritt. Also Umstände mit denen bei einer einfachen Abwägung der Probesubstanz nicht entfernt gerechnet zu werden braucht.

II. Experimenteller Teil.

Die von mir zur Lösung der aufgeworfenen Frage angestellten zahlreichen Versuche, gliedern sich in drei Gruppen, deren jede den Einfluss einer der wesentlichsten Fällungsbedingungen auf den Ausfall der Resultate zu ermitteln bestimmt war. Die erste derselben umfasst diejenigen Versuche, welche die Abhängigkeit des Ergebnisses von der Concentration der bei der Fällung anwesenden Salzsäure ersichtlich machen sollten, eine zweite sollte Aufschluss geben über den Einfluss der bei der Fällung angewandten Temperatur und die dritte endlich hatte den Zweck den Einfluss der As_2O_3-Concentration, mit besonderer Berücksichtigung grösserer Verdünnungsgrade zu ermitteln und stellt sich also im wesentlichen als eine Prüfung der Empfindlichkeit der Fällung des Arsentrisulfids aus salzsaurer Lösung dar. Mit Rücksicht auf die Bedeutung, für den Zweck der vorliegenden Arbeit habe ich, ihrer Wichtigkeit entsprechend, eine weitere Versuchsreihe in einem besonderen Abschnitt zusammengefasst. Diese enthält die analytischen Daten, welche zur Eliminierung eines auf die Bildung von Sulfhydrat zurückzuführenden Fehlers führten, dessen Beseitigung bisher von anderer Seite ohne Erfolg versucht wurde.

Um bequem vergleichbare Zahlen zu erhalten und unmittelbar einen klaren Einblick in die Beziehungen zwischen Ursache und Wirkung zu gewinnen, wurden die Untersuchungen streng systematisch unter konsequenter Zugrundlegung des Normalsystems bei der Variierung der angewandten Substanzmenge und der übrigen der Gewichts-

bestimmung zugänglichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Vorteile einer solchen Methode sind ohne weiteres klar; der allerdings nicht unbeträchtliche Aufwand an Zeit und Arbeit wird aber durch die Uebersichtlichkeit mit der uns die Ergebnisse vor Augen treten, reichlich aufgewogen.

Das Normalgewicht der »arsenigen Säure« berechnet sich unter zu Grundlegung des hier allein in Betracht kommenden Vorgangs nach der Gleichung:

$$\frac{As_2O_3 + 3SH_2 = As_2S_3 + 3H_2O = 198}{6} = 33$$

(As = 75, O = 16, S = 32,06.)

Für die überwiegende Mehrzahl der Versuche wurde als Substanzmenge ungefähr das $^1/_{10}$ Normalgewicht (0,33 gr.) der arsenigen Säure abgewogen, in geeigneter Weise in Lösung gebracht und die Lösung auf 100 ccm verdünnt, so dass also die Fällung in annäherend $\frac{\text{norm.}}{10}$ Concentration vorgenommen wurde. Nur bei der 3. Versuchsreihe, die wie bereits erwähnt speziell dem Studium des Einflusses der Aenderung der As_2O_3-Concentration auf den Ausfall der Resultate dienen sollte, wurden nach dem Dezimalsystem abgestufte Bruchteile als ca. $\frac{0{,}33}{10}$ $\frac{0{,}33}{100}$ $\frac{0{,}33}{1000}$ abgewogen.

I. Fällung des Arsentrisulfids unter Aenderung der Salzsäure-Concentration.

Arbeitsweise: ca. 0,33 gr As_2O_3 wurden in reinster Normal-Kalilauge in der Kälte gelöst[1]) mit der berechneten Menge Normal-Salzsäure genau neutralisiert und zwar sofort

[1]) Von den 3 Modifikationen der arsenigen Säure zeichnet sich die glasige oder amorphe durch die grösste Löslichkeit aus. Wird diese pulverisiert, so stellt sie ein in verdünnter Salzsäure sehr schwer, etwas leichter in conc. HCl, in Wasser fast gar nicht lösliches Pulver dar. Die glasige Modifikation geht durch Zerkleinerung in die schwerlösliche krystallinische über. (Graham Otto's Chemie Bd. II 463) und aus diesem Grunde musste von einer direkten Lösung mit Salzsäure abgesehen werden.

nach erfolgter Lösung[1]), hierauf mit einer dem gewünschten Concentrationsgrad entsprechend berechneten Salzsäuremenge versetzt[2]) und Schwefelwasserstoff in mässig raschem Strom 1 Stunde eingeleitet (ca. 3—4 Blasen pro Sek.) Nach dem Einleiten und 15 Minuten langem Absitzenlassen wurde durch ein gewogenes Siebröhrchen unter anfänglich schwachem, später stärkerem Ansaugen durch die Wasserstrahlpumpe filtriert. Die am Becherglas und Einleitungsrohr haftenden Teilchen lassen sich mit einer Federfahne verhältnismässig leicht entfernen, die an der Federfahne festsitzenden Partikelchen wurden in einigen Tropfen Ammoniak gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff wieder gefällt. Ausgewaschen wurde zuerst mit $\frac{\text{Norm.}}{10}$ Salzsäure, die mit SH_2 gesättigt war, dann mit reinem kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und hierauf je 5mal mit heissem, rückstandfreiem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und wieder 5 mal mit heissem Alkohol. Zur Vergewisserung, ob dadurch aller Schwefel in Lösung gegangen ist, lässt man vorsichtig einige Cubikcentimeter des zuletzt abfliessenden Alkohols in ein kleines, bis zur Hälfte mit Wasser gefülltes Probierröhrchen fliessen, so dass Ueberschichtung eintritt. Enthält der Alkohol noch Schwefel gelöst, so tritt in der Mischungszone deutliche Trübung auf. Ich nenne im folgenden, um Wiederholungen zu vermeiden, diese Prüfung die Schwefelprobe. Fällt diese positiv aus, so wird das Auswaschen fortgesetzt. Alsdann wird der Niederschlag bei 105—110° C. im Thermostaten getrocknet.

[1]) Friedheim und Michaelis (Z. anal. Ch. **34**, 541, 1895) zeigten durch eine Reihe von Versuchen, dass die arsenige Säure beim Stehen oder Erwärmen ihrer ätzalkalischen Lösung in Arsensäure übergeht, weswegen, sobald man sich des Alkali als Lösungsmittel bedient, das Lösen in der Kälte vorzunehmen und die Lösung sogleich anzusäuern ist.

[2]) Die Lösung soll z. B. in Bezug auf Salzsäure 4 fach normal werden. Zur Verfügung stehe eine titrierte 10 fach normal HCl. Die abgewogene Menge As_2O_3 (0,33 gr) wird in 10 ccm Norm. Kalilauge gelöst mit der berechneten Menge Norm. HCl neutralisiert. Hiezu gibt man 40 ccm der 10 fach norm. HCl und verdünnt das Ganze mit Wasser auf 100 ccm.

Konstant bleibt also nach dieser Arbeitsweise die Concentration bezüglich der arsenigen Säure ($^1/_{10}$ normal)[1]) und die Temperatur (gewöhnliche Zimmertemperatur.) Variabel ist nur die Salzsäure-Concentration. Je nachdem die Aenderung derselben von der Normal-Concentration nach oben oder unten vorgenommen wurde, ordne ich die ausgeführten Versuche in zwei Reihen.

1. Versuchsreihe.

Aenderung der Salzsäure-Concentration von 1 fach bis 12 fach normal[2]).

Säure-Concentration	Nr.	arsenige Säure angewandt	Arsentrisulfid gefunden	Arsentrisulfid berechnet	Differenz	
		gr	gr	gr	mgr	%
1 normal	1	0,3268	0,4075	0,4063	+ 1,2	+ 0,27
»	2	0,3304	0,4120	0,4107	+ 1,3	+ 0,31
»	3	0,3299	0,4112	0,4101	+ 1,1	+ 0,26
»	4	0,3299	0,4112	0,4101	+ 1,1	+ 0,26
»	5	0,3301	0,4114	0,4104	+ 1,0	+ 0,24
2 normal	6	0,3296	0,4103	0,4098	+ 0,5	+ 0,12
»	7	0,3303	0,4121	0,4106	+ 1,5	+ 0,36
3 normal	8	0,3304	0,4123	0,4107	+ 1,6	+ 0,39
»	9	0,3294	0,4113	0,4095	+ 1,8	+ 0,43
4 normal	10	0,3290	0,4115	0,4090	+ 2,5	+ 0,61
»	11	0,3308	0,4140	0,4113	+ 2,7	+ 0,65
5 normal	12	0,3300	0,4131	0,4103	+ 2,8	+ 0,68
»	13	0,3292	0,4128	0,4093	+ 3,5	+ 0,85
6 normal	14	0,3298	0,4137	0,4100	+ 3,7	+ 0,90
»	15	0,3296	0,4137	0,4098	+ 3,9	+ 0,95
7 normal	16	0,3300	0,4148	0,4103	+ 4,5	+ 1,09
»	17	0,3296	0,4160	0,4098	+ 6,2	+ 1,50

[1]) Die kleinen Abweichungen von der $^1/_{10}$ Normalconcentration, wie sie sich aus den sowohl unter sich, wie auch in Bezug auf das $^1/_{100}$ Normalgewicht nur um ein geringes differierenden, abgewogenen Substanzmengen ergeben, sind praktisch natürlich ohne jeden Einfluss auf die aus diesen Versuchen zu ziehenden, allgemeinen Schlüsse.

[2]) Die bei gewöhnlicher Temperatur höchste Salzsäure-Concentration ist ca. 13 fach normal.

Säure-Concentration	Nr.	arsenige Säure angewandt gr	Arsentrisulfid gefunden gr	Arsentrisulfid berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %
8 normal	18	0,3299	0,4170	0,4101	+ 6,9	+ 1,68
»	19	0,3303	0,4178	0,4106	+ 7,2	+ 1,75
9 normal	20	0,3286	0,4180	0,4085	+ 9,5	+ 2,32
»	21	0,3292	0,4184	0,4093	+ 9,1	+ 2,24
10 normal	22	0,3304	0,4238	0,4107	+ 13,1	+ 3.07
»	23	0,3289	0,4192	0,4089	+ 10,3	+ 2,52
11 normal	24	0,3292	0,4239	0,4093	+ 14,6	+ 3,56
»	25	0,3301	0,4262	0,4104	+ 15,8	+ 3,84
12 normal	26	0,3286	0,4233	0,4085	+ 14,8	+ 3,62
»	27	0,3300	0,4255	0,4103	+ 15,2	+ 3,70

Gleich die ersten Blasen eintretenden Schwefelwasserstoffs erzeugten bei sämtlichen Versuchen momentane Fällung von gelbem Trisulfid. Dasselbe ist sehr voluminös und grossflockig; 15 Minuten langes Stehenlassen[1]) genügt zum Absitzenlassen des Niederschlags, er lässt sich verhältnismässig leicht filtrieren.

Ein 1 stündiges Einleiten eines mässig raschen Gasstroms genügte, um die Fällung vollständig zu gestalten. Die Filtrate, wie Waschwässer, welche getrennt von einander aufgefangen und geprüft wurden, erwiesen sich in allen Fällen absolut frei von Arsen.

Das Arsen fällt also bei gewöhnlicher Temperatur aus den stärkst salzsauren Lösungen noch vollständig aus und zwar in derselben Zeit wie aus verdünnteren.

Arsentrisulfid das aus schwächer salzsauren Lösungen (bis zu 5 fach normal) gefällt wurde, zeigt einen deutlichen

[1]) Die Fällung Nr. 2 wurde gleichzeitig mit Nr. 1 vorgenommen, es wurde hier jedoch nicht schon nach 15' langem Absitzen filtriert, sondern 24 Std. stehen gelassen und erst dann filtriert, die Lösung roch kaum mehr nach SH_2. Eine Aenderung im Resultat war durch das lange Stehenlassen nicht zu konstatieren. Es ist also gleichgiltig ob man kurz nach erfolgter Fällung filtriert oder lange Zeit stehen lässt und erst dann filtriert. Das letztere hat nur den Nachteil, dass der Niederschlag durch mehr Schwefel, herrührend von der Oxydation des SH_2 durch den Luftsauerstoff verunreinigt wird. Die Annahme, dass in einer mit SH_2 gesättigten Flüssigkeit geringe Mengen von Arsen aufgelöst bleiben, wie H. Rose (l. c.) angibt, ist nicht richtig. Weitere Versuche in dieser Richtung, die ich später noch anstellte, werden dies weiter bestätigen.

orangefarbenen Stich, mit zunehmender Salzsäureconcentration wird es immer heller bis rein schwefelgelb.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die 9 fach normal salzsaure Lösung der arsenigen Säure treten augenblicklich an den Innenwandungen der Becher- und Uhrgläser, mit welch letzteren die Fällungsgefässe bedeckt waren deutlich gelbe Beschläge auf, bei genannter Concentration scheint also bereits bei Zimmertemperatur Arsen sich zu verflüchtigen.[1]) Mit steigerndem Säuregehalt wurden die Beschläge immer stärker. Wie aus der gegebenen Tabelle ersichtlich, weisen die gefundenen Werte von As_2S_3 durchweg einen Ueberschuss auf und zwar ist derselbe um so grösser, je stärker die Salzsäureconcentration der zu fällenden As_2O_3-Lösung war. Da bei den sämtlichen Fällungen nur die Salzsäureconcentration geändert wurde, die anderen Versuchsbedingungen aber alle die gleichen blieben, konnte nur diese zunächst für den Ausfall der Resultate bestimmend sein.

Linder u. Picton (l. c.), Friedheim u. Michaelis (l. c.) und Leher (l c.) haben ebenfalls, wie schon erwähnt, bei der Fällung der »arsenigen Säure mit Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung zu hohe Resultate beobachtet und diese Erscheinung auf die Bildung von Sulfhydrat zurückgeführt, d. h. sie nehmen an, dass das Arsentrisulfid SH_2 festhält. Leher hat noch weiters nachgewiesen, dass die Entstehung von Sulfhydrat abhängig ist von dem Säuregehalt der zu fällenden Flüssigkeit. Nach seinen Versuchen würde allerdings erst bei Anwesenheit von viel concentrierter Salzsäure Bildung »geringer aber nicht zu vernachlässigender Mengen« eines Sulfhydrats eintreten. Meine Fällungen

[1]) Eine ähnliche Erscheinung konnte ich beobachten bei einer 6 fach normal salzsauren Lösung, die vor der Fällung 2 Tage gestanden hatte. Nach dem Fällen und Absitzen des Niederschlags zeigte die Innenwand des Uhrglases, mit dem das Fällungsgefäss während des Stehens und Einleitens bedeckt war, ebenfalls einen schwach gelben Anflug von Schwefelarsen. Dies weist darauf hin, dass schon durch langes Stehen einer starksauren Lösung von arseniger Säure in der Kälte kleine Mengen von Arsen weggehen. Eine solche Arsentrioxydlösung muss deshalb sofort gefällt werden.

dagegen weisen alle einen mehr oder weniger hohen Wert auf. Obwohl auch hier der Grund der zu hohen Resultate in der Bildung solchen Sulfhydrats gesucht werden kann, konnten diese doch auch noch durch andere Faktoren, wenigstens teilweise bedingt sein. So durch einen höheren Schwefelgehalt, herrührend von der Oxydation des SH_2, der durch das Extrahieren mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht vollständig in Lösung zu bringen war oder einen kleinen Wassergehalt, der von dem voluminös fallenden Arsentrisulfid hartnäckig eingeschlossen wird.

Ich habe nun die getrockneten und gewogenen Niederschläge noch je 20—25 mal mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, dabei wurde immer der durch das Ansaugen mit der Wasserstrahlpumpe zusammengebackene Niederschlag mit einem kleinen abgeplatteten Glasstäbchen gut aufgerührt bezw. fein zerdrückt, um so ein vollständiges Eindringen des Extraktionsmittels zu erleichtern. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol verdrängt und nun wieder getrocknet und gewogen. Ich konnte jedoch in keinem Fall eine Gewichtsabnahme konstatieren.[1]) Wäre nun der Ueberschuss im Gewicht der Niederschläge wirklich teilweise durch freien Schwefel verursacht, so ist nicht gut einzusehen, weshalb derselbe nicht durch ein 20—25 maliges Waschen mit Schwefelkohlenstoff in Lösung gehen sollte.

Was nun die andere Annahme, dass das bei den bekannten Bedingungen gefällte Arsentrisulfid beim Trocknen bei 105—110° C noch Spuren von Wasser hartnäckig zuzückhält, so ist diese durch zahlreich angestellte Trockenversuche, die ich auf Seite 32 in einer Tabelle zusammengefasst folgen lassen werde, widerlegt.

Es bleibt also zunächst nur die erste Annahme bestehen, dass die durchweg zu hohen Werte auf die Bildung von Sulfhydrat zurückzuführen sind. Der Richtstellung dieser Daten ist speziell die 3. Versuchsreihe gewidmet (pag. 35).

[1]) Fällung Nr. 2 ausgenommen; dieselbe wies zuerst ein Plus von 2,2 mgr auf und nach 20—25 maligem Waschen mit CS_2 nur mehr 1,3 mgr, wie schon erwähnt, wurde diese erst über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Der Niederschlag war infolgedessen stärker durch freien Schwefel verunreinigt.

Bei einigen Fälllungen, so namentlich bei solchen die öfter als zweimal ausgeführt wurden, habe ich den Versuch gemacht, die Dauer des Einleitens von Schwefelwasserstoff abzukürzen auf $^1/_2$ Stunde, wobei sich ergab, dass diese Zeit vollständig ausreicht, um die Fällung quantitativ zu gestalten. Um aber an der programmmässig ins Auge gefassten systematischen Durchführung d. h. der jeweiligen Aenderung nur e i n e r Bedingung nichts zu ändern, habe ich trotz dieser Beobachtung die Einleitungsdauer von 1 Stunde beibehalten.

2. Versuchsreihe.

Aenderung der Salzsäure-Concentration von $^1/_2$ normal bis $^1/_{1000}$ normal.

Salzsäure-Concentration	Nr.	Arsenige Säure angewandt	Arsenige Säure gefunden	Arsentrisulfid berechnet	Differenz	
		gr	gr	gr	mgr	%
$^1/_2$ normal	28	0,3299	0,4110	0,4101	+ 0,9	+ 0,22
»	29	0,3286	0,4097	0,4085	+ 1,2	+ 0,29
$^1/_{10}$ normal	30	0,3302	0,4120	0,4105	+ 1,5	+ 0,36
»	31	0,3288	0,4104	0,4088	+ 1,6	+ 0,39
$^1/_{100}$ normal	32	0,3288	0,4105	0,4088	+ 1,7	+ 0,41
»	33	0,3292	0,4108	0,4093	+ 1,5	+ 0,37
$^1/_{1000}$ normal	34	0,3292	0,4109	0,4093	+ 1,6	+ 0,39
»	35	0,3291	0,4106	0,4092	+ 1,4	+ 0,34

Die Fällungserscheinungen bei dieser Reihe sind im wesentlichen dieselben, wie bei der vorherigen. Gleich beim Eintritt der ersten Schwefelwasserstoffblassen tritt Fällung von Arsentrisulfid ein. Der Niederschlag hat im Vergleich zu dem aus starksalzsauren Lösungen gefällten rein schwefelgelben, einen ausgesprochenen Stich ins Orange und setzt sich ungleich langsamer ab wie jener. Zumal der aus $\frac{\text{norm.}}{100}$ und $\frac{\text{norm.}}{1000}$ salzsaurer Lösung bleibt sehr lange in der Flüssigkeit suspendiert, ohne sich vollständig zusammen zu ballen. Er lässt sich aber ebenso gut filtrieren. Die Fällung war auch hier nach 1 stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig. Die Filtrate und Waschwässer wurden gesondert aufgefangen und geprüft. Zur Prüfung

wurden dieselben mit soviel Salzsäure versetzt, dass sie in Bezug auf diese ca. einfach normal waren und dann nach 1 Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet und 24 Stunden stehen gelassen. Es zeigte sich weder unmittelbar noch dem Einleiten, noch nach 24 stündigem Stehen eine Trübung oder Fällung von Arsen. Die Waschwässer, auf dieselbe Weise behandelt, erwiesen sich gleichfalls vollständig arsenfrei.

Anschliessend an diese Versuche, lasse ich nun noch das Ergebnis der Fällung einer $^1/_{10}$ norm. As_2O_3-Lösung aus rein wässriger Lösung folgen. In genannte Lösung wurde eine Stunde lang ein mässig flotter Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Eintritt einiger Gasblasen tritt sofort Gelbfärbung der Lösung ein. Allmählich bilden sich gelbe bezw. goldglänzende dünne Häutchen an der Oberfläche, die aber beim längeren Einleiten wieder verschwinden. Die Lösung ist nach 1 stündigem Einleiten schwach weingelb. Ich habe dieselbe 4 Tage lange bedeckt stehen lassen, es fiel jedoch kein Arsentrisulfid nieder. Die Gelbfärbung blieb bestehen wurde jedoch etwas heller. Eine rein wässrige arsenige Säurelösung wird also durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Eingehend wurden die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine solch wässrige Lösung stattfinden, von H. Schulze (Journ. pr. Ch. **25,** 431, 1882) studiert.

H. Rose (l. c.) ist der Erste der bereits darauf aufmerksam macht, dass es für die Fällung der arsenigen Säure aus einer verdünnt wässrigen Lösung notwendig ist, Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen. Ueber die Menge derselben finden sich jedoch keine näheren Angaben. Nach Puller (Z. anal. Ch. **10,** 45, 1871) soll die Lösung »stark sauer, ein grösserer Zusatz aber ohne fördernden Nutzen sein.« Bei seinen eigenen Versuchen wird jedoch eine, jedenfalls nicht stark sauer zu nennende Lösung von 0,2 gr As_2O_3 in 500 ccm H_2O und 10 ccm HCl ebenso vollständig und glatt gefällt, wie bei Anwesenheit von grösseren Säuremengen.

H. Schulze (l. c.) gibt an, dass der Grad der Verdünnung der einzelnen Säuren, bei dem sie das Schwefel-

arsen gerade noch ausfällen, annähernd ihrem spezifischen Affinitätskoeffizienten entspricht, so fällt Salzsäure noch in einer Verdünnung von 1 : 555.

Nach meinen Versuchen (No. 34 und 35) genügt also bereits 0,0365 gr HCl auf 1000 ccm H_2O, um die Fällung des Arsens als As_2S_3 quantitativ zu machen.

Die bei der Fällung einer rein wässrigen Arsentrioxydlösung mit Schwefelwasserstoff gemachten Erfahrungen veranlassten mich, gleichzeitig auch das Verhalten des bereits ausgeschiedenen Arsentrisulfids zu reinem Wasser zu kontrolieren.

Beim Behandeln des Arsentrisulfids mit kaltem Wasser ist keinerlei Veränderung desselben wahrzunehmen, es kann ohne weiteres mit demselben ausgewaschen werden, ohne dass eine lösende Wirkung zu konstatieren wäre. Sehr wohl hingegen durch Behandeln mit heissem Wasser infolge eintretender Hydrolyse. Kocht man Arsentrisulfid, wie es bei den Fällungen gewonnen wird, mit destilliertem Wasser höchstens 2 Minuten, so kann man deutlich eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung nachweisen, ein über die kochende Flüssigkeit mit Bleiacetatlösung getränkter Streifen Filtrierpapier gehalten, wird geschwärzt. Nach dem Abfiltrieren des unzersetzt gebliebenen As_2S_3 erhält man eine schwachgelbe, fluoreszierende Flüssigkeit, die auch nach 24stündigem Stehen keinerlei Abscheidung zeigt. Versetzt man aber mit Salzsäure und leitet nur kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt starke Fällung von Schwefelarsen. Man sieht hieraus, dass verhältnismässig kurzes Behandeln von Arsentrisulfid mit heissem Wasser genügt, um ganz beträchtliche Mengen von Schwefelarsen zu lösen.[1]) Um zu

[1]) Berzelius berichtet bereits in seinem Handbuch (Wöhlers Uebersetzung, 5 Auflage, II. 269), dass das mit Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in einem gewissem Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich sei.

Decourdemanche (J. Chem. Med. **3**; 227) hat nachgewiesen, dass sich beim Kochen des Arsentrisulfids mit Wasser etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, während eine Spur arsenige Säure sich löst.

Nach de Clermont und J. Frommel (Z. anal. Ch. **27**, 220; 1888) gehen die Schwefelverbindungen von Arsen durch Einwirkung von kochendem Wasser unter Entwickelung von SH_2 in die Oxyde über.

erfahren in welchem Masse nun diese Einwirkung von heissem Wasser sich beim »Auswaschen« des gefällten Arsentrisulfids bemerkbar macht, habe ich noch weiter die beiden folgenden Versuche angestellt.

0,3300 gr As_2O_3 entsprechend 0,4103 gr As_2S_3 wurden aus verdünnter salzsaurer Lösung (1 f. normal) gefällt, durch ein Siebröhrchen filtriert und mit 100 ccm heissem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser ist vollständig klar und farblos und blieb es auch nach dem Ansäuern mit Salzsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff trat sofort Arsenfällung ein. Ich habe diese Arsenmengen bestimmt und es ergab sich das 3,2 mgr Arsentrisulfid in Lösung gegangen war, also 0,79%.

Beim zweiten Versuch erfolgte die Fällung aus starksalzsaurer Lösung (6 f. normal) um sicher zu sein, ob hier der gleiche Grad von Zersetzung stattfindet.

0,3294 gr As_2O_3 entsprechend 0,4095 gr As_2S_3 wurden genau wie oben gefällt und filtriert und wiederum mit 100 ccm heissem Wasser ausgewaschen. Die dabei in Lösung gegangenen Arsenmengen betrugen 2,6 mgr = 0,63%.

Die beiden Versuche zeigen deutlich, dass es zu verwerfen ist, gefälltes Arsentrisulfid mit heissem Wasser zu behandeln und die von Fr. P. Treadwell (kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. Bd. 2, 143; 1905) gemachte Angabe, das Trisulfid mit heissem Wasser auszuwaschen, ist daher unverständlich.

Aus der Tabelle (pag. 27) für die zweite Versuchsreihe ist weiter ersichtlich, dass auch hier die Werte durchweg einen Ueberschuss aufweisen. Die Niederschläge wurden ebenfalls durch 20—25 maliges Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff behandelt, ohne auch nur in einem Fall die geringste Gewichtsabnahme nachweisen zu können. Aus denselben Gründen wie bei Versuchsreihe 1 konnte also das Plus durch freien Schwefel nicht bedingt sein. Auch die andere Annahme, dass das aus so verdünnt salzsauren Lösungen gefällte, sehr voluminöse und infolgedessen stark hydratische Trisulfid die letzten Spuren von Wasser beim

Trocknen hartnäckig zurückhält, wird hinfällig durch die schon erwähnten Trockenversuche auf Seite 32.

Augenscheinlich genügt also bereits ein so geringer Säuregehalt, wie der bei diesen Versuchen angewandte zur Bildung von Sulfhydrat, wie sie in der vorhergehenden Versuchsreihe für die höheren Concentrationen auftrat. Leher's bereits oben angeführte Beobachtung, dass Sulfhydratbildung erst bei Anwesenheit von viel concentrierter Salzsäure merklich auftritt, ist also dementsprechend zu berichtigen. —

Gleichlaufend mit den beiden Fällungsreihen wurde versucht, durch fortgesetztes Erhitzen eines Teils der erhaltenen Niederschläge Erfahrungen zu sammeln über das Verhalten des Arsentrisulfids bei Temperaturen von 105° C. ab von 5 zu 5° steigend bis 165° C.[1])

Die Resultate finden sich in der Tabelle (siehe folgende Seite) zusammengefasst.

Aus diesen Trockenversuchen ist ersichtlich, dass das Arsentrisulfid ohne Nachteil bei 105—110° C. im Lufttrockenschrank erhitzt werden darf. Einstündiges Trocknen bei dieser Temperatur genügt meist, um Gewichtskonstanz zu erhalten.

Geht man mit der Temperatur in die Höhe, so ist merkwürdigerweise allmähliche Gewichtszunahme zu konstatieren, die meist schon bei 125° C. beginnt. Das bei dieser Temperatur getrocknete Trisulfid ist deutlich dunkler in der Farbe, als das bei der Temperatur 105—110° C. erhitzte.

Der Grund der Gewichtszunahme ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass bei längerem Erhitzen des As_2S_3 bei 125° C. und darüber bereits Oxydation stattfindet ohne Schwefelabgabe, es bildet sich vielleicht ein Oxysulfür.

[1]) Nach H. Rose (l. c) darf das Arsentrisulfid nur bei sehr gelinder Temperatur, resp. bei 100° (Hdb. der analyt. Chem. 6. Auflage) getrocknet werden. Bunsen (Liebg. Ann. **192**, 305; 1878) gibt zum Trocknen eine Temperatur von 110° an. Friedheim und Michaelis (l. c.) finden, dass das As_2S_3 nach 1—1½stündigem Trocknen im Luftbad bei 105—110° C. gewöhnlich Gewichtskonstanz zeigt.

Temperatur und Dauer des Trocknens	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 28	Nr. 29	Nr. 30	Nr. 31	Nr. 6	Nr. 8
	Arsentrisulfid in gr										
1 Stunde bei 105—110°	0,4075	0,4120	0,4112	0,4112	0,4114	0,4110	0,4097	0,4120	0,4104	0,4103	0,4123
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
»			0,4112		0,4114					0,4103	
1 Stunde bei 115°	0,4075	0,4120		0,4112		0,4110	0,4097	0,4120	0,4104		0,4123
» 120°	»	»		»		»	»	»	»		»
» 125°	»	»		0,4120		0,4120	0,4112	0,4125	»		0,4130
» 130°	0,4087	0,4127		0,4134		0,4139	0,4132	0,4132	0,4110		0,4142
» 135°	0,4090	0,4139		0,4156		0,4148	0,4154	0,4141	0,4132		0,4149
» 140°	0,4099	0,4151		0,4170		0,4155	0,4160	0,4149	0,4141		0,4162
» 145°	»	0,4174		0,4178		0,4159	0,4170	0,4160	0,4158		0,4190
» 150°	0,4101	0,4196		0,4196		0,4164	0,4112	0,4119	0,4102		0,4126
» 155°	»	0,4101		0,4152		0,4134	0,4032	0,4078	0,4054		0,4098
» 160°	0,4039			0,4077		0,4102					
» 165°	0,4015					0,4040					

Die Gewichtszunahme wird nun zusehends grösser bis ca. 150°. Bei 150° und darüber tritt nun meist schon deutliche Gewichtsabnahme ein. Das Arsentrisulfid sintert bei dieser Temperatur stark zusammen, wird noch dunkler bis braun und bedeckt sich mit kleinen, deutlich glänzenden, farblosen Kryställchen von arseniger Säure. Je nachdem das Trisulfid am Boden des Siebröhrchens — in dem alle Versuche ausgeführt wurden — fein verteilt ist oder in kompakten Stücken auf demselben liegt, tritt die Gewichtsabnahme d. h. Oxydation zu arseniger Säure früher oder später ein. Auch die Grösse des Gewichtsverlustes ist von den genannten beiden Faktoren abhängig. Unter 120° C konnte jedoch niemals eine Gewichtsänderung konstatiert werden und man kann ohne Bedenken bei dieser Temperatur trocknen ohne Oxydation befürchten zu müssen.[1])

Jedenfalls ist durch obige Trockenversuche auch die Annahme widerlegt, die zu hohen Resultate könnten teilweise durch Zurückhalten kleiner Wassermengen verursacht sein. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass ein 4stündiges andauerndes Erhitzen bei 110° nicht sämtliches Wasser aus dem Niederschlag zu entfernen imstande sein sollte.

II. Die sulfhydrathaltigen Arsentrisulfidniederschläge und ihre Behandlung.

Mit der Absicht, die aus den oben gegebenen Zusammenstellungen augenscheinlich auf die Bildung von Sulfhydrat zurückzuführenden Fehler zu eliminieren, wurden zunächst Versuche ausgeführt, dasselbe durch fortgesetztes Erhitzen

[1]) Nach Versuchen von Friedheim & Michaelis (l. c.) verliert As_2S_3, das in feinster Verteilung in einem grossen Porzellantiegel bei 105—110° C im Lufttrockenschrank erhitzt würde, bereits nach 2—3 Std. langem Trocknen bei genannter Temperatur infolge Oxydation merklich an Gewicht.

Wesentlich anders verhält sich jedoch, wie meine Versuche zeigen, das Arsentrisulfid beim Erhitzen im Siebröhrchen. Hier liegen die Verhältnisse für eine Oxydation eben bei weitem nicht so günstig, weil der Niederschlag in mehr oder weniger kompakten Stücken am Boden des Siebröhrchens liegt und so der Luft nur eine sehr geringe Oberfläche darbietet.

im Lufttrockenschrank bei 110—115° bezw. bei höheren Temperaturen (120—150°) in einem indifferenten Gasstrom zu beseitigen. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuche finden sich im Anhang (pag. 61—64) mitgeteilt, aus ihnen geht hervor, dass auf diesem Wege das Ziel nicht zu erreichen ist.

Ich kam daher auf die von E. Leher (l. c.) angeführte Methode der Zerstörung des Sulfhydrats durch heissen Alkohol zurück und stellte eine Reihe von Versuchen an, um den Einfluss heissen Alkohols auf die verschiedenen Sulfhydratmengen zu studieren. Als Material dienten mir hiezu die bei den Fällungen Nr. 10—27 und 32—35 erhaltenen bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Trisulfidniederschläge.

Dieselben wurden mit kochend heissem Alkohol ausgewaschen, hierauf getrocknet und beides bis zur Konstanz des Gewichtes fortgesetzt. Dadurch konnte in allen Fällen eine vollständige Zersetzung[1]) ermöglicht werden, 20—30maliges Waschen genügte bei ca. 0,4100 gr As_2S_3, wie es bei den Fällungen erhalten wurde, immer, um diesen Zweck zu erreichen und die auf diese Weise erhaltenen Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig. Die unten gegebenen Daten beweisen deutlich, dass die Angabe Leher's, heisser Alkohol wirke bei Anwesenheit grösserer Mengen Sulfhydrat nur bis zu einem gewissen Grade zersetzend ein, nicht zutrifft.

Die genannten Fällungen wurden nach der oben geschilderten Weise behandelt und führten zu folgenden Werten:

---

[1]) Die Zersetzung wird wesentlich erleichtert, wenn das auf dem Boden des Siebröhrchens nach dem Trocknen in Brocken zusammengesinterte Trisulfid mit einem abgeplatteten Glasstäbchen fein zerdrückt wird. Die an letzterem haften bleibenden Partikelchen lassen sich mit Alkohol mühelos wegspülen.

No.	Arsentrisulfid			Nach wiederholtem Waschen m. heissem Alkohol As_2S_3		Differenz in mgr
	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	gefunden gr	berechnet gr	
10	0,4115	0,4090	+ 2,5	0,4086	0,4090	— 0,4
11	0,4140	0,4113	+ 2,7	0,4108	0,4113	— 0,5
12	0,4131	0,4103	+ 2,8	0,4097	0,4103	— 0,6
13	0,4128	0,4093	+ 3,5	0,4090	0,4093	— 0,3
14	0,4137	0,4100	+ 3,7	0,4096	0,4100	— 0,4
15	0,4137	0,4098	+ 3,9	0,4093	0,4098	— 0,5
16	0,4148	0,4103	+ 4,5	0,4099	0,4103	— 0,4
17	0,4160	0,4098	+ 6,2	0,4095	0,4098	— 0,3
18	0,4170	0,4101	+ 6,9	0,4096	0,4101	— 0,5
19	0,4178	0,4106	+ 7,2	0,4099	0,4106	— 0,7
20	0,4180	0,4085	+ 9,5	0,4074	0,4085	— 1,1
21	0,4184	0,4093	+ 9,1	0,4084	0,4093	— 0,9
22	0,4238	0,4107	+13,1	0,4095	0,4107	— 1,2
23	0,4192	0,4089	+10,3	0,4079	0,4089	— 1,0
24	0,4239	0,4093	+14,6	0,4080	0,4093	— 1,3
25	0,4262	0,4104	+15,8	0,4096	0,4104	— 0,8
26	0,4233	0,4085	+14,8	0,4074	0,4085	— 1,1
27	0,4255	0,4103	+15,2	0,4089	0,4103	— 1,3
32	0,4105	0,4088	+ 1,7	0,4085	0,4088	— 0,3
33	0,4108	0,4093	+ 1,5	0,4088	0,4093	— 0,5
34	0,4109	0,4093	+ 1,6	0,4089	0,4093	— 0,4
35	0,4106	0,4092	+ 1,4	0,4087	0,4092	— 0,5

Wenn ich nun der Uebersicht wegen alle bisher gemachten Fällungen noch in einer Gesamttabelle zusammenfasse, so ergibt sich folgendes Bild:

No.	As_2O_3 angewandt in gr	Salzsäure-Konzentration	Arsentrisulfid gefunden gr	Arsentrisulfid berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	Nach wiederholtem Waschen m. Alkohol Arsentrisulfid gefunden gr	Nach wiederholtem Waschen m. Alkohol Arsentrisulfid berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	Bemerkungen
34	0,3292	1/1000 normal	0,4109	0,4093	+ 1,6	+0,39	0,4089	0,4093	— 0,4	—0,09	Die Versuche No. 1—9 u. 28—31 wurden nicht zur Zersetzung der gebildeten Sulfhydrauneugen mit heissem Alkohol weiter verarbeitet, sondern zu den auf Seite 32 mitgeteilten Trockenversuchen benützt.
35	0,3291	»	0,4106	0,4092	+ 1,4	+0,34	0,4087	0,4092	— 0,5	—0,10	
32	0,3288	1/100 normal	0,4105	0,4088	+ 1,7	+0,41	0,4085	0,4088	— 0,3	—0,07	
33	0,3292	»	0,4108	0,4093	+ 1,5	+0,37	0,4088	0,4093	— 0,5	—0,12	
30	0,3302	1/10 normal	0,4120	0,4105	+ 1,5	+0,36					
31	0,3288	»	0,4104	0,4088	+ 1,6	+0,39					
28	0,3299	1/2 normal	0,4110	0,4101	+ 0,9	+0,22					
29	0,3286	»	0,4097	0,4085	+ 1,2	+0,29					
1	0,3268	1 normal	0,4075	0,4063	+ 1,2	+0,27					
2	0,3304	»	0,4120	0,4107	+ 1,3	+0,31					
3	0,3299	»	0,4112	0,4101	+ 1,1	+0,26					
4	0,3299	»	0,4112	0,4101	+ 1,1	+0,26					
5	0,3301	»	0,4114	0,4104	+ 1,0	+0,24					
6	0,3296	2 normal	0,4103	0,4098	+ 0,5	+0,12					
7	0,3303	»	0,4121	0,4106	+ 1,5	+0,36					
8	0,3304	3 normal	0,4123	0,4107	+ 1,6	+0,39					
9	0,3294	»	0,4113	0,4095	+ 1,8	+0,43					

10	0,3290	4 normal	0,4115	0,4090	+ 2,5	+0,61	0,4086	0,4090	— 0,4	—0,09
11	0,3308	»	0,4140	0,4113	+ 2,7	+0,65	0,4108	0,4113	— 0,5	—0,12
12	0,3300	5 normal	0,4131	0,4103	+ 2,8	+0,68	0,4097	0,4103	— 0,6	—0,14
13	0,3292	»	0,4128	0,4093	+ 3,5	+0,85	0,4090	0,4093	— 0,3	—0,07
14	0,3298	6 normal	0,4137	0,4100	+ 3,7	+0,90	0,4096	0,4100	— 0,4	—0,09
15	0,3296	»	0,4137	0,4098	+ 3,9	+0,95	0,4093	0,4098	— 0,5	—0,10
16	0,3300	7 normal	0,4148	0,4103	+ 4,5	+1,09	0,4099	0,4103	— 0,4	—0,09
17	0,3296	»	0,4160	0,4098	+ 6,2	+1,50	0,4095	0,4098	— 0,3	—0,07
18	0,3299	8 normal	0,4170	0,4101	+ 6,9	+1,68	0,4096	0,4101	— 0,5	—0,12
19	0,3303	»	0,4178	0,4106	+ 7,2	+1,75	0,4099	0,4106	— 0,7	—0,17
20	0,3286	9 normal	0,4180	0,4085	+ 9,5	+2,32	0,4074	0,4085	— 1,1	—0,26
21	0,3292	»	0,4184	0,4093	+ 9,1	+2,24	0,4084	0,4093	— 0,9	—0,21
22	0,3304	10 normal	0,4238	0,4107	+13,1	+3,07	0,4095	0,4107	— 1,2	—0,21
23	0,3289	»	0,4192	0,4089	+10,3	+2,52	0,4079	0,4089	— 1,0	—0,24
24	0,3292	11 normal	0,4239	0,4093	+14,6	+3,56	0,4080	0,4093	— 1,3	—0,31
25	0,3301	»	0,4262	0,4104	+15,8	+3,84	0,4096	0,4104	— 0,8	—0,19
26	0,3286	12 normal	0,4233	0,4085	+14,8	+3,62	0,4074	0,4085	— 1,1	—0,26
27	0,3300	»	0,4255	0,4103	+15,2	+3,70	0,4089	0,4103	— 1,3	—0,31

Die Werte, bei welchen keine Verflüchtigung von Arsen stattfand und die also im übrigen als richtig zu bezeichnen sind, sind in der Tabelle fett gedruckt.

NB. Die etwas grösseren Schlussdifferenzen der Fällungen No. 20—27 erklären sich daraus, dass bei diesen Konzentrationen sich bereits in der Kälte etwas Arsen verflüchtigt. (Siehe pag. 25.)

Die bei der Fällung des Arsentrisulfids unter Änderung der Salzsäure-Konzentration gemachten Erfahrungen sind nun kurz folgende:

1. Die Fällung des Arsens als Trisulfid aus salzsaurer Lösung verläuft in Bezug auf die vorhandenen Mengen Salzsäure innerhalb sehr weiter Grenzen absolut vollständig. Vorausgesetzt ist natürlich, dass die Lösung alles Arsen in der dreiwertigen Form und keine oxydierenden Substanzen enthält. In allen Fällen von $^1/_{1000}$ normal salzsaurer Lösung angefangen bis hinauf zu 12fach normal waren die Filtrate frei von Arsen.
2. Ein mässig rascher Gasstrom (3—4 Blasen pro Sekunde) 1 Stunde bei Zimmertemperatur eingeleitet, genügt vollständig, um die Fällung quantitativ zu gestalten, bei mehreren Fällungen konnte ich konstatieren, dass bereits $^1/_2$ stündiges Einleiten schon diesen Zweck erreicht.
3. Die Stärke des Schwefelwasserstoffstroms hat keinen Einfluss auf den Ausfall der Resultate.
4. Es ist vollständig gleichgiltig, ob unmittelbar nach der Fällung d. h. nach dem Absitzenlassen des Niederschlags[1]) filtriert wird, oder erst dann, wenn nach langem Stehen der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Die Resultate bleiben dieselben. Das lange Stehenlassen hat jedoch den Nachteil, dass durch die Oxydation des in Lösung bleibenden Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff, der Niederschlag stark mit Schwefel verunreinigt wird. Die Ansicht, die H. Rose in seinem Handbuch der analytisch. Chemie (1829, 343) ausspricht, dass in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit geringe Mengen Schwefelarsen gelöst bleiben, ist daher nicht richtig. Infolgedessen ist natürlich auch die später von demselben Autor (6. Auflage des gleichen Handbuchs 1871, 390) und von Puller (l. c.) vorgeschlagene Massregel »den gelösten Schwefelwasserstoff unter mässigem Erwärmen der Flüssigkeit durch Kohlensäure zu vertreiben« nicht

[1]) 15 Minuten genügen dazu, nur das aus ganz verdünnt salzsauren Lösungen gefällte Trisulfid setzt sich langsam ab.

nur überflüssig, sondern ganz zu verwerfen, denn nach Versuchen von Ward (Jahresberichte d. Chem. 1873, 235) beginnt, wenn man durch in Wasser verteiltes, durch Schwefelwasserstoff gefälltes Schwefelarsen Kohlensäure einleitet, eine Zersetzung des Sulfids, sobald die Temperatur 35° übersteigt; bei höherer Temperatur werden grössere Mengen, bei 100° C in 2,5 Stunden 24 % des vorhandenen Trisulfids zersetzt.[1]) Es wäre daher zu empfehlen, wenn solch' früher empfohlene Massregeln, die sich immer noch, auch in den neueren Lehrbüchern der analyt. Chemie finden, daraus eliminiert werden würden.

5. Aus sämtlichen Versuchsreihen ist ersichtlich, dass man bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salzsaure Arsentrioxydlösungen durchweg eine grössere Niederschlagsmenge erhält als dem theoretischen Wert für As_2S_3 entspricht. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Sulfhydrat zurückzuführen d. h. das gefällte Arsentrisulfid hält Schwefelwasserstoff zurück.[2]) Es ist jedoch nicht richtig, wie E. Leher (l. c.) meint, dass die Bildung von Sulfhydrat erst bei der Fällung von »Arsenig-Säurelösungen« welche viel konzentrierte Salzsäure enthalten, eintritt. Die Reaktion verläuft vielmehr auch in sehr stark verdünnt salzsauren Lösungen niemals genau im Sinne der Gleichung: $As_2O_3 + 3SH_2 = As_2S_3 + 3H_2O$, sondern der Niederschlag enthält bereits schon hier, wie die Tabelle auf pag. 36/37 zeigt geringe aber deutlich nachweisbare Mengen von Sulfhydrat.
6. Die Quantität desselben ist lediglich abhängig von dem Säuregehalt der zu fällenden As_2O_3-Lösung. Bei $^1/_{1000}$ normal salzsaurer Lösung bis hinauf zu 3fach normal bewegt sich die Menge des gebildeten Sulfhydrats innerhalb ziemlich gleicher Grenzen (ca. + 0,35 %). Von

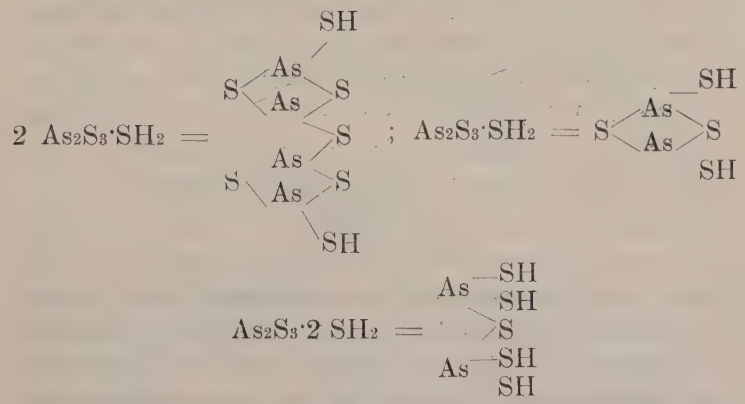
[1]) Diesbezügliche Arbeiten liegen auch vor von Friedheim & Michaelis (l. c.) und Leher (l. c.), die gleichfalls finden, dass je nach der längeren oder kürzeren Einwirkungsdauer der Kohlensäure ein Teil des gefällten Arsentrisulfids wieder in Lösung geht.

[2]) S. Linder und H. Pikton (l. c.), Nilson (l. c.) und Friedheim & Michaelis (l. c.).

3fach normal aufwärts bildet sich stetig mehr davon und erreicht bei 11 und 12fach normal den Höchstbetrag mit ca. 4%. Die Bildung solcher Mengen Sulfhydrat macht deshalb alle die Methoden, bei welchen aus dem Schwefelgehalt des Arsentrisulfids das Arsen berechnet wird, ungenau bezw. vollständig unbrauchbar.

7. Nicht uninteressant ist, dass mit der Bildung grösserer Mengen von Sulfhydrat zugleich ein auffallender Farbenumschlag des Arsentrisulfids stattfindet. Während das aus verdünnt salzsauren Lösungen gefällte einen deutlichen Stich ins orange besitzt, ist das aus stark salzsauren Lösungen (beginnend bei 6fach normal) fallende Trisulfid von rein schwefelgelber Farbe. Bei den höchsten Konzentrationen erscheint es fast heller als das Arsenpentasulfid. E. Leher (l. c.) macht beim Fällen einer Lösung von arseniger Säure, die $^4/_5$ des Gesamtvolumens an konzentrierter Salzsäure enthielt, auch bereits die Beobachtung, dass dieses Arsentrisulfid im Vergleich zu dem aus verdünnt salzsaurer Lösung gefällten, wesentlich heller gefärbt ist. Leher arbeitete mit einer arsenigen Säure, die durch geringe Mengen von Sb_2O_3 (ca. 0,32%) verunreinigt war. Die einfachste und natürlichste Erklärung für die Farbenveränderung des Trisulfids war für ihn deshalb die, dass er sich sagte: »Das aus verdünnt salzsaurer Lösung fallende dunkelgelb (fast orange) gefärbte Arsentrisulfid ist durch mitfallendes Schwefelantimon verunreinigt, hingegen ist das aus stark salzsaurer Lösung gefällte frei von Sb_2S_3 und daher rein zitronengelb. Diese Erklärung ist jedoch, wie meine Versuche zeigen, nicht richtig; denn mein Ausgangsmatrial ist absolut frei von Antimon und der Farbenumschlag beim Fällen aus starksalzsaurer Lösung ist der gleiche. Der Farbenübergang ist deshalb nur so zu erklären, dass das aus stark salzsaurer Lösung gefällte Trisulfid beträchtliche Mengen Sulfhydrat enthält und dass diese helle Färbung eine charakteristische Eigenschaft des mit Sulfhydrat beladenen Arsentrisulfids darstellt.

8. Für das gebildete Sulfhydrat eine Formel aufzusstellen, wie es H. Linder und Pikton (l. c.) versucht haben — $8\,As_2S_3 . 1\,SH_2$ — ist schon deshalb nicht gut möglich, weil bei gleicher Menge verwendeter Ausgangssubstanz, die Quantität des entstehenden Sulfhydrats je nach der vorliegenden Säurekonzentration wechselt. Man könnte den bei der Fällung des Arsens als Trisulfid aus salzsauren Lösungen verlaufenden Prozess höchstens so formulieren, dass sich an das Arsentrisulfid der Reihe nach wechselnde Mengen von Schwefelwasserstoff anlagern, wie:



$As_2S_3 . 3\,SH_2 = 2\,As(SH)_3$ etc. Auf alle Fälle ergibt sich nach meinen Versuchen ein an Schwefelwasserstoff reicheres Sulfhydrat wie das von Linder & Pikton angenommene: $8\,As_2S_3 . 1\,SH_2$.

9. Das sicherste Mittel zur Zersetzung der gebildeten Sulfhydratmengen hat man in kochend heissem Alkohol, mit dem man das Arsentrisulfid auswäscht. Man erreicht mit diesem, durch wiederholtes Waschen immer vollständige Zersetzung des Sulfhydrats, ohne dass dadurch das Trisulfid selbst in irgend einer Weise verändert wird.

10. Schwefelkohlenstoff wirkt gar nicht auf das Sulfhydrat ein, auch nicht auf ganz geringe Mengen. Dem heissen Alkohol kommt deshalb auch keine extrahierende, sondern lediglich eine zersetzende Wirkung zu und die Annahme

von Friedheim & Michaelis (l. c.), dass der beim Trocknen sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids teilweise entweichende Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff zum Teil zu Schwefel oxydiert wird, der sich dann durch CS_2 extrahieren lässt, dürfte nicht richtig sein.

11. Wichtig ist auch noch die Erscheinung, dass sich aus einer Arsentrioxydlösung, welche viel starke Salzsäure enthält (beginnend bei 9fach normal) schon bei Zimmertemperatur deutliche Mengen von Arsen verflüchtigen, welche allerdings bei gleichzeitigem Einleiten von Schwefelwasserstoff als ein die Wände des Becherglases bedeckender, schwacher Beschlag von Schwefelarsen grösstenteils niedergeschlagen werden. Wird die Säurekonzentration noch stärker als 9fach normal gewählt, so wird die verflüchtigte Arsenmenge wesentlich grösser, sie nimmt überhaupt umsomehr zu, je mehr sich das System:

$$As_2O_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2AsCl_3 + 3H_2O$$

von links nach rechts verschiebt.

12. Das aus salzsaurer Lösung gefällte Arsentrisulfid enthält neben wechselnden Mengen Sulfhydrat, wenn es mit Wasser allein gewaschen, auch noch geringe Mengen an freiem Schwefel, herrührend von der Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Luftsauerstoff während der Fällung und des Stehenlassens. Dieselben sind jedoch, wenn gleich nach beendigter Fällung bezw. nach 15 Minuten langem Absitzenlassen des Niederschlags filtriert wird, nur sehr gering und lassen sich durch fünfmaliges Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff leicht entfernen. Ist man gezwungen, das Arsen aus stärker salzsaurer Lösung zu fällen und infolgedessen zur Beseitigung der dabei sich bildenden Sulfhydratmengen wiederholt mit heissem Alkohol auszuwaschen, so kann man die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff ersparen, weil durch 20maliges Waschen mit kochend heissem Alkohol etwa vorhandener elementarer Schwefel ebenfalls vollständig gelöst wird, wie man sich durch die Schwefelprobe leicht überzeugen kann. Wenn der Niederschlag aber durch längeres Stehenlassen nach der

SH_2-Fällung durch grössere Quantitäten Schwefel verunreinigt ist, so ist eine vorhergehende Extraktion mit Schwefelkohlenstoff anzuraten.

13. Das Arsentrisulfid mit heissem Wasser auszuwaschen ist wegen eintretender Hydrolyse zu verwerfen, Auswaschen mit kaltem Wasser kann ohne Bedenken geschehen.
14. Arsentrioxyd und Arsentrisulfid sind praktisch nicht hygroskopisch.
15. Die Beobachtung von Friedheim u. Michaelis (l. c.), dass die arsenige Säure beim Stehen oder Erwärmen ihrer ätzalkalischen Lösung zum Teil in Arsensäure übergeht, kann ich nur bestätigen. Bedient man sich deshalb der Kali- oder Natronlauge als Lösungsmittel, so hat das Lösen in der Kälte zu geschehen und die Lösung muss sogleich neutralisiert bezw. angesäuert werden.

III. Fällung des Arsentrisulfids unter Änderung der Temperatur.

Diese Versuchsreihe bezweckte, den Einfluss der Temperatur auf den Ausfall der Resultate zu studieren. Die Fällungen salzsaurer Arsentrioxydlösungen mit Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur haben ergeben, dass Verflüchtigung von Arsen beginnt, wenn eine Lösung bezüglich der anwesenden freien Salzsäure ca. 9fach normal ist. Bei den nun folgenden Versuchen wurden die Salzsäurekonzentrationen und Temperaturen systematisch geändert, um genau die Grenze festzustellen, bei welchen Konzentrationen und Temperaturen wägbare Mengen von Arsen sich verflüchtigen. Gleichzeitig damit konnte auch der Zusammenhang der Temperatur mit der Bildung von Sulfhydrat geprüft werden.

Arbeitsweise: ca. 0,33 gr As_2O_3 wurden genau wie auf Seite 21 beschrieben gelöst, mit einer dem gewünschten Konzentratationsgrad entsprechend berechneten Salzsäuremenge versetzt und in diese Lösung unter systematischer Variierung der Fällungstemperatur, die während der ganzen Dauer des Einleitens möglichst konstant erhalten wurde, Schwefelwasserstoff in mässig raschem Strom während einer

Stunde eingeleitet. Nach dem Einleiten und 15 Minuten langem Absitzenlassen wurde der Niederschlag durch ein gewogenes Siebröhrchen filtriert, mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war und dann noch mit reinem kalten Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Hierauf mit heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff behandelt bis die Schwefelprobe negativ ausfällt. Die Erfahrungen über die Eliminierung der von dem Sulfhydratgehalt herrührenden Fehler wurden bei den folgenden Versuchen bereits verwertet. Getrocknet wurden die Niederschläge bei 110—115° im Thermostaten.

Die zum Zweck der Ermittelung der Beziehungen zwischen der Fällungstemperatur und den erhaltenen Resultaten ausgeführten 30 Versuche ordne ich nach Massgabe der gewählten Salzsäurekonzentration in 5 Reihen. Innerhalb jeder derselben blieb also die Konzentration in Bezug auf Salzsäure und arsenige Säure eine konstante und nur die Temperatur war einem bestimmten Wechsel unterworfen.

1. Versuchsreihe:

Fällung bei Normal-Salzsäure-Konzentration.

No.	As_2O_3 angewandt	Fäll.-Temp.	As_2S_3 + Sulfhydrat gefunden	berechnet	Differenz		As_2S_3 rein gefunden	Differenz	
	gr	°C	gr	gr	mgr	%	gr	mgr	%
36	0,3282	30°	0,4092	0,4080	+1,2	+0,29	0,4075	—0,5	—0,12
37	0,3300	«	0,4117	0,4103	+1,4	+0,31	0,4097	—0,6	—0,14
38	0,3293	50°	0,4104	0,4094	+1,0	+0,22	0,4089	—0,5	—0,10
39	0,3294	»	0,4106	0,4095	+1,1	+0,22	0,4090	—0,5	—0,10
40	0,3288	70°	0,4099	0,4088	+1,1	+0,22	0,4083	—0,5	—0,12
41	0,3303	»	0,4120	0,4106	+1,4	+0,34	0,4104	—0,2	—0,05
42	0,3293	90°	0,4108	0,4094	+1,4	+0,34	0,4094	—0,0	—0,00
43	0,3293	»	0,4107	0,4094	+1,3	+0,34	0,4089	—0,5	—0,10

Die Fällungserscheinungen, das Aussehen und die Beschaffenheit der Niederschläge bei diesen Temperaturgraden und der angewandten Säurekonzentration sind ganz die gleichen wie beim Fällen unter sonst denselben Bedingungen in der Kälte. Eine Verflüchtigung von Arsen findet nicht statt und die gebildeten Sulfhydratmengen bleiben dieselben wie bei den Versuchen Nr. 1—5.

2. Versuchsreihe:

Fällung bei 5fach normaler Salzsäure-Konzentration.

No.	As_2O_3 angewandt gr	Fäll.-temp. °C	As_2S_3+Sulfhydrat gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	As_2S_3 rein gefunden gr	Differenz mgr	Differenz %
44	0,3290	30°	0,4118	0,4090	+2,8	+0,68	0,4084	—0,6	—0,14
45	0,3280	»	0,4115	0,4078	+3,7	+0,90	0,4070	—0,8	—0,19
46	0,3296	50°	0,4128	0,4098	+3,0	+0,73	0,4092	—0,6	—0,14
47	0,3286	»	0,4113	0,4085	+2,8	+0,68	0,4081	—0,4	—0,09
48	0,3307	70°	0,4137	0,4111	+2,6	+0,68	0,4104	—0,7	—0,17
49	0,3306	»	0,4137	0,4110	+2,7	+0,69	0,4101	—0,9	—0,21
50	0,3298	»	0,4128	0,4100	+2,8	+0,69	0,4095	—0,5	—0,12
51	0,3302	»	0,4135	0,4105	+3,0	+0,70	0,4099	—0,6	—0,15
52	0,3293	90°	0,4118	0,4094	+2,4	+0,58	0,4073	—2,1	—0,51
53	0,3280	»	0,4102	0,4078	+2,4	+0,59	0,4059	—1,9	—0,46

Zwischen 70 und 90° wurden noch Fällungen bei den Temperaturen 75°, 80° und 85° qualitativ ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass Verflüchtigung von Arsen bei 80° beginnt, bei 85° sind die beim Einleiten von Schwefelwasserstoff auftretenden Beschläge schon merklich stärker und bei 90° beträgt der Verlust an Arsen, wie aus der Tabelle ersichtlich, bereits ½ %.

Ein Einfluss der Temperatur auf die gebildeten Mengen Sulfhydrat ist nach den erhaltenen Zahlenwerten nicht zu konstatieren[1]), auch die sonstigen Fällungserscheinungen sind nicht verschieden von denen beim Kaltfällen.

3. Versuchsreihe:

Fällung bei 6fach normaler Salzsäure-Konzentration.

No.	As_2O_3 angewandt gr	Fäll.-temp. °C	As_2S_3+Sulfhydrat gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	As_2S_3 rein gefunden gr	Differenz mgr	Differenz %
54	0,3296	30°	0,4137	0,4098	+3,9	+0,95	0,4092	—0,6	—0,15
55	0,3299	»	0,4136	0,4101	+3,5	+0,85	0,4097	—0,4	—0,10
56	0,3300	50°	0,4142	0,4103	+3,9	+1,00	0,4094	—0,9	—0,22
57	0,3298	»	0,4137	0,4100	+3,7	+0,90	0,4089	—1,1	—0,27
58	0,3321	70°	0,4162	0,4124	+3,8	+0,92	0,4102	—2,2	—0,53
59	0,3335	»	0,4176	0,4141	+3,5	+0,84	0,4120	—2,1	—0,50

[1]) Was jedoch die Zunahme der ersteren mit steigender Konzentration nicht unbedingt ausschliesst, da über die verflüchtigten Arsenmengen Anhaltspunkte fehlen.

Qualitative Zwischenfällungen wurden noch bei 35, 40 und 45° ausgeführt. Bei 45° traten an den Innenwänden der Fällungsgefässe ganz schwache Beschläge auf, die bei 50° etwas stärker wurden, bei 70° hingegen wesentlich zunahmen. Der durch die Verflüchtigung von Arsen bedingte Gewichtsverlust betrug ca. 0,5%.

Die übrigen Fällungserscheinungen und die Werte für das entstandene Sulfhydrat sind analog den Versuchen, die bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden.

4. Versuchsreihe:

Fällung bei 7fach normaler Salzsäure-Konzentration.

No.	As_2O_3 angewandt	Fäll.-temp.	As_2S_3+Sulfhydrat gefunden	berechnet	Differenz		As_2S_3 rein gefunden	Differenz	
	gr	°C	gr	gr	mgr	%	gr	mgr	%
60	0,3290	30°	0,4152	0,4090	+6,2	+1,5	0,4085	—0,5	—0,13
61	0,3298	»	0,4159	0,4100	+5,9	+1,4	0,4094	—0,6	—0,15
62	0,3296	50°	0,4147	0,4098	+4,9	+1,03	0,4086	—1,2	—0,30
63	0,3300	»	0,4155	0,4103	+5,2	+1,20	0,4089	—1,4	—0,40

Bei 35, 40 und 45° ausgeführte, qualitative Zwischenfällungen ergaben, dass bei dieser Salzsäurekonzentration schon bei 45° sich Arsen zu verflüchtigen beginnt, bei 50° konnte der dadurch bedingte Arsenverlust zu 0,3 bis 0,4% bestimmt werden.

5. Versuchsreihe:

Fällung bei 8fach normaler Salzsäure-Konzentration.

No.	As_2O_3 angewandt	Fäll.-temp.	As_2S_3+Sulfhydrat gefunden	berechnet	Differenz		As_2S_3 rein gefunden	Differenz	
	gr	°C	gr	gr	mgr	%	gr	mgr	%
64	0,3290	30°	0,4160	0,4090	+7,0	+1,7	0,4078	—1,2	—0,3
65	0,3300	»	0,4175	0,4103	+7,2	+1,7	0,4092	—1,1	—0,3

Ein qualitativer Vorversuch bei 25° zeigte, dass hier noch keine Verflüchtigung von Arsen eintritt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die 8fach normal salzsaure Arsentrioxydlösung bei 30° bildeten sich sofort Beschläge an den Innenwandungen der Becher und Uhrgläser mit denen die ersteren bedeckt waren und die am Schluss erhaltenen Resultate für Arsentrisulfid liegen um 0,3% zu niedrig.

Wie bereits nachgewiesen, tritt bei der nächst höheren Salzsäurekonzentration schon bei gewöhnlicher Temperatur Verflüchtigung von Arsen ein.

Der besseren und bequemeren Übersicht wegen fasse ich auch hier alle Fällungen dieser 5 Versuchsreihen in eine Gesamttabelle zusammen. (S. Tabelle pag. 48 u. 49.)

Die Fällung des Arsentrisulfids unter Änderung der Temperatur hat teilweise recht interessante Tatsachen ergeben. Während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 9fach normal salzsaure Lösung von arseniger Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur sich deutliche Mengen von Arsen verflüchtigen (Fällungen Nr. 20—27) kann man Lösungen von Arsentrioxyd, welche bezüglich der Salzsäure bis zu 5fach normal sind, auf 80° erhitzen ohne Verluste befürchten zu müssen. Von 80° aufwärts tritt indess bei genannter Säurekonzentration merkliche Verflüchtigung des Arsens ein. Auffallend ist nun, dass bei der nächst höheren Normalkonzentration (6fach) eine solche schon um volle 30° früher, also bei 50° nachweisbar stattfindet. Bei 7fach normal salzsaurer Lösung beginnt bei 45° und bei 8fach normal bereits bei 30° Arsen fortzugehen, bis endlich bei noch höherem Säuregehalt, wie oben bemerkt, Verflüchtigung schon bei Zimmertemperatur eintritt.

Ein Einfluss der Temperatur auf die Menge des etwa gebildeten Sulfhydrats tritt nur in unbedeutendem Masse hervor, in allen für die Praxis in Betracht kommenden Fällen ist dieselbe überhaupt ohne Belang. Nur wenn hohe Konzentrationen und Temperaturen zusammenwirken, Fälle, in denen auch bereits starke Verflüchtigung stattfindet, ist ein Ansteigen der Sulfhydratmengen deutlich erkennbar.

Auch sonst bietet das Fällen aus heisser Lösung dieselben Erscheinungen wie beim Kaltfällen, ohne jeden weiteren Vorzug. Die Niederschläge sind unter sonst gleichen Bedingungen von derselben Farbe und Beschaffenheit. Die Fällung lässt sich hier wie dort in der gleichen Zeit absolut quantitativ gestalten, ein $^1/_4$stündiges Einleiten

No	As_2O_3 angewandt in gr	Säure-Konzentration	Fällungs-temperatur °C	Arsentrisulfid gefunden gr	Arsentrisulfid berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	Nach dem Zersetzen des Sulfhydrats mit Alkohol As_2S_3 rein gefunden mgr	As_2S_3 rein berechnet gr	Differenz in mgr	Differenz in %	Bemerkungen
36	0,3282	1 normal	30°	0,4092	0,4080	+ 1,2	+0,29	0,4075	0,4080	— 0,5	—0,12	Keinerlei Beschläge od. Verflüchtigung v. As
37	0,3300	»	»	0,4117	0,4103	+ 1,4	+0,31	0,4097	0,4103	— 0,6	—0,14	»
38	0,3293	»	50°	0,4104	0,4094	+ 1,0	+0,22	0,4089	0,4094	— 0,5	—0,10	
39	0,3294	»	»	0,4106	0,4095	+ 1,1	+0,22	0,4090	0,4095	— 0,5	—0,10	
40	0,3288	»	70°	0,4099	0,4088	+ 1,1	+0,22	0,4083	0,4088	— 0,5	—0,12	
41	0,3303	»	»	0,4120	0,4106	+ 1,4	+0,34	0,4104	0,4106	— 0,2	—0,05	
42	0,3293	»	90°	0,4108	0,4094	+ 1,4	+0,34	0,4094	0,4094	— 0,0	—0,00	
43	0,3293	»	»	0,4107	0,4094	+ 1,3	+0,34	0,4089	0,4094	— 0,5	—0,10	
44	0,3290	5 normal	30°	0,4118	0,4090	+ 2,8	+0,68	0,4084	0,4090	— 0,6	—0,14	»
45	0,3280	»	»	0,4115	0,4078	+ 3,7	+0,90	0,4070	0,4078	— 0,8	—0,19	
46	0,3296	»	50°	0,4128	0,4098	+ 3,0	+0,73	0,4092	0,4098	— 0,6	—0,14	»
47	0,3286	»	»	0,4113	0,4085	+ 2,8	+0,68	0,4081	0,4085	— 0,4	—0,09	
48	0,3307	»	70°	0,4137	0,4111	+ 2,6	+0,68	0,4104	0,4111	— 0,7	—0,17	»
49	0,3306	»	»	0,4137	0,4110	+ 2,7	+0,69	0,4101	0,4110	— 0,9	—0,21	
50	0,3298	»	»	0,4128	0,4100	+ 2,8	+0,69	0,4095	0,4100	— 0,5	—0,12	
51	0,3302	»	»	0,4135	0,4105	+ 3,0	+0,70	0,4099	0,4105	— 0,6	—0,15	
		»	75°									»
		»	»									
		»	80°	qualitative Versuche								Ganz schwache Beschläge
		»	»									
		»	85°									Ziemlich starke Beschläge
		»	»									
52	0,3293	»	90°	0,4118	0,4094	+ 2,4	+0,58	0,4073	0,4094	— 2,1	—0,51	Starke Beschläge
53	0,3280	»	»	0,4102	0,4078	+ 2,4	+0,59	0,4059	0,4078	— 1,9	—0,46	»

54	0,3296	6 normal	30°	0,4137	0,4098	+ 3,9	+0,95	**0,4092**	**0,4098**	**— 0,6**	**—0,15**	**Keinerlei Beschl.**
55	0,3299	»	»	0,4136	0,4101	+ 3,5	+0,85	**0,4097**	**0,4101**	**— 0,4**	**—0,10**	
		»	35°									»
		»	»									
		»	40°	qualitative Versuche								»
		»	»									
		»	45°									Ganz schwache Beschläge
		»	»									
56	0,3300	»	50°	0,4142	0,4103	+ 3,9	+1,0	0,4094	0,4103	— 0,9	—0,22	Stärkere Beschl.
57	0,3298	»	»	0,4137	0,4100	+ 3,7	+0,90	0,4089	0,4100	— 1,1	—0,27	
58	0,3321	»	70°	0,4162	0,4124	+ 3,8	+0,92	0,4102	0,4124	— 2,2	—0,53	Starke Beschläge
59	0,3335	»	»	0,4176	0,4141	+ 3,5	+0,84	0,4120	0,4141	— 2,1	—0,50	
60	0,3290	7 normal	30°	0,4152	0,4090	+ 6,2	+ 1,5	**0,4085**	**0,4090**	**— 0,5**	**- 0,13**	**Keinerlei Beschl.**
61	0,3298	»	»	0,4159	0,4100	+ 5,9	+1,4	**0,4094**	**0,4100**	**— 0.6**	**— 0,15**	
		»	35°									»
		»	»									
		»	40°	qualitative Versuche								»
		»	»									
		»	45°									SchwacheBeschl.
		»	»									
62	0,3296	»	50°	0,4147	0,4098	+ 4,9	+1,03	0,4086	0,4098	— 1,2	—0,30	Sehr deutliche Beschläge
63	0,3300	»	»	0,4155	0,4103	+ 5,2	+1,20	0,4089	0,4103	— 1,4	—0,40	
		8 normal	25°	qualitative Versuche								**Keinerlei Beschl.**
		»	»									
64	0,3290	»	30°	0,4160	0,4090	+ 7,0	+1,7	0,4078	0,4090	— 1,2	—0,30	Deutliche Beschl.
65	0,3300	»	»	0,4175	0,4103	+ 7,2	+1,7	0,4092	0,4103	— 1,1	—0,30	

Die Werte, welche durch eine Verflüchtigung von Arsen nicht beeinflusst und die also im übrigen als richtig zu bezeichnen sind, sind in der Tabelle fett gedruckt.

Für die qualitativen Versuche wurde auch immer ca. 0,33 gr As_2O_3 abgewogen. Ich benützte dieselben zugleich dazu, die Einleitungsdauer von Schwefelwasserstoff auf $^1/_4$ Stunde abzukürzen, um zu sehen, ob diese Zeit schon genügt, das Arsen vollständig zu fällen und es zeigte sich, dass 15 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoff hinreicht, um diesem Zweck zu genügen.

eines mässig starken Schwefelwasserstoffstroms genügt, um das Arsen vollständig niederzuschlagen.

Dass Arsentrisulfid aus 5fach normal salzsaurer Lösung noch bis 70° C gefällt werden kann ohne die geringste Verflüchtigung riskieren zu müssen, ist von Wichtigkeit für die Trennung von Arsen und Antimon.

IV. Fällung des Arsentrisulfids unter Änderung der Arsen-Konzentration.

Bei den vorhergehenden besprochenen Versuchsreihen war wie bereits mehrfach erwähnt, die Menge der verwendeten arsenigen Säure stets annähernd dieselbe = ca. 0,33 gr auf 100 ccm Lösung (also $\frac{\text{Norm.}}{10}$ Konzentration), geändert wurde nur der Salzsäuregehalt und die Temperatur. In den im folgenden mitgeteilten Versuchen sollte nun unter Beibehaltung je gleicher Salzsäurekonzentration[1]) und gleicher Temperatur (gewöhnliche Zimmertemperatur) untersucht werden, welchen Einfluss die Anwendung grösserer Verdünnungsgrade und zwar von $^1/_{20}$ Normal bis $^1/_{10000}$ Normal, sowohl auf die Vollständigkeit der Fällung und namentlich auch auf die Bildung von Sulfhydratbeimengungen ausübt. Insbesonders bezüglich letzterer sollte auch die Grenze ermittelt werden, bei welcher die absolute Menge derselben einen so geringen Betrag erreicht, dass sie praktisch für den Analytiker nicht mehr in Betracht gezogen zu werden braucht.

Arbeitsweise: Die der gewählten Konzentration entspechende Menge an arseniger Säure

$$\left[\frac{0{,}33}{2}, \frac{0{,}33}{5}, \frac{0{,}33}{10}, \frac{0{,}33}{100}, \frac{0{,}33}{1000}\right] \text{ gr auf je 100 ccm Lösung}$$

wurde in einem gemessenen Quantum Normal-Kalilauge gelöst, mit der berechneten Anzahl Kubikcentimeter Normal-Salzsäure genau neutralisiert und hierauf mit einer dem gewünschten Konzentrationsgrad entsprechend berechneten Salzsäuremenge versetzt und in diese Lösung $^1/_4$ Stunde ein

[1]) 1 Normal HCl und 5 Normal HCl.

mässig flotter Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Einleiten und 15 Minuten langem Absitzenlassen wurde der Niederschlag durch ein gewogenes Siebröhrchen filtriert mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure, die zuvor mit Schwefelwasserstoff gesättigt war und dann noch mit reinem kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und nun weiter mit heissem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und zur Verdrängung des letzteren wieder mit heissem Alkohol behandelt, bis die Schwefelprobe negativ ausfiel. Getrocknet wurden die Niederschläge im Thermostaten bei 110—115° und dann gewogen.

1. Versuchsreihe:
Fällung bei $^1/_{100}$ Normal-As_2O_3-Konzentration.

a) bei Normal-Salzsäure-Konzentration:

No.	As_2O_3 angewandt gr	As_2S_3 gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
66	0,0326	0,0405	0,0405	— 0,0
67	0,0332	0,0410	0,0412	— 0,2
68	0,0326	0,0404	0,0405	— 0,1
69	0,0328	0,0406	0,0407	— 0,1

b) bei 5 Normal-Salzsäure-Konzentration:

No.	As_2O_3 angewandt gr	As_2S_3 gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
70	0,0328	0,0406	0,0407	— 0,1
71	0,0326	0,0405	0,0405	— 0,0
72	0,0332	0,0411	0,0412	— 0,1

Gleich die ersten Blasen eintretenden Schwefelwasserstoffs erzeugen sofort Fällung von gelbem Arsentrisulfid, das sich rasch zusammenballt. Die Fällung war nach 15 Minuten langem Einleiten vollständig. In die Filtrate wurde noch eine Viertelstunde Schwefelwasserstoff eingeleitet, sie erwiesen sich jedoch in allen Fällen frei von Arsen. Nach dem Trocknen und Wägen wurden die Niederschläge nochmals mit heissem Alkohol und Schwefelkohlenstoff behandelt, es konnte jedoch in keinem Falle Gewichtsabnahme konstatiert werden. Die hier sich bildenden Mengen Sulfhydrat sind also bereits so geringe, dass sie praktisch nicht mehr berücksichtigt zu werden brauchen.

Sie betragen nach früheren bei Normal-Salzsäure-Konzentration ausgeführten Versuchen (conf. Tabelle I pag. 36) im Maximum 0,3%, was hier bezogen auf ca. 40 mgr As_2S_3 einen Betrag von ca. 0,1 mgr ausmachen würde. In Anbetracht dieser so kleinen Mengen genügt es also hier auch schon, nur einmal mit heissem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, d. h. bis zum negativen Ausfall der Schwefelprobe auszuwaschen.

Deutlich zeigen diese Versuche, dass ca. 0,033 gr As_2O_3 entspr. ca. 0,40 mgr As_2S_3 sowohl aus verdünnt, wie aus stark salzsaurer Lösung noch vollständig quantitativ gefällt werden.

2. Versuchsreihe:

Fällung bei $^1/_{1000}$ Normal-As_2O_3-Konzentration.

a) bei Normal-Salzsäure-Konzentration:

	As_2O_3	As_2S_3		
No.	angewandt gr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
73	0,0030	0,0037	0,0037	— 0,0
74	0,0033	0,0041	0,0041	— 0,0
75	0,0034	0,0041	0,0042	— 0,1
76	0,0030	0,0036	0,0037	— 0,1

b) bei 5 Normal-Salzsäure-Konzentration:

	As_2O_3	As_2S_3		
No.	angewandt gr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
77	0,0034	0,0042	0,0042	— 0,0
78	0,0033	0,0040	0,0041	— 0,1
79	0,0034	0,0042	0,0042	— 0,0

Die Fällungserscheinungen sind dieselben wie bei den Versuchen No. 66—72. Die Filtrate erwiesen sich in allen Fällen als arsenfrei. Bildung von Sulfhydratmengen vermögen hier noch viel weniger wie bei Versuchsreihe 1 die Resultate zu beeinflussen. Selbst so kleine Arsenmengen lassen sich also noch quantitativ fällen und bestimmen.

3. Versuchsreihe:

Fällung bei $^1/_{10000}$ Normal-As_2O_3-Konzentration.

a) bei Normal-Salzsäure-Konzentration:

	As_2O_3	As_2S_3		
No.	angewandt gr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
80	0,0003	0,0003	0,00037	0,0
81	0,0003	0,0004	0,00037	0,0
82	0,0003	0,0003	0,00037	0,0

b) bei 5 Normal-Salzsäure-Konzentration:

No.	As_2O_3 angewandt gr	As_2S_3 gefunden gr	As_2S_3 berechnet gr	Differenz mgr
83	0,0003	0,0004	0,00037	0,0
84	0,0003	0,0003	0,00037	0,0
85	0,0003	0,0004	0,00037	0,0

Diese 6 Versuche zeigen zunächst, dass selbst so verschwindend kleine Mengen von Arsen noch absolut quantitativ als Trisulfid gefällt und bestimmt werden können. Die Filtrate erwiesen sich auch hier in allen Fällen als arsenfrei. Selbstverständlich kommen etwa gebildete Sulfhydratmengen bei dieser letzten Versuchsreihe noch weniger in Betracht als bei den beiden vorhergehenden. Es erübrigte also nunmehr noch experimentell festzustellen, bei welcher Grenze dieselben beginnen, auf die Genauigkeit der Bestimmungen einen merklichen Einfluss auszuüben. Zu diesem Zweck bestimmte ich noch zwei Zwischenwerte, nämlich jene für eine $^1/_{20}$ und $^1/_{50}$ Normal-As_2O_3-Konzentration, nachdem die Daten für eine $^1/_{10}$ Normal-As_2O_3-Konzentration bereits aus Tabelle Seite 23 ersichtlich sind. Die Sulfhydratmenge beträgt im letzteren Fall unter Anwendung einer 5 Normal-Salzsäure-Konzentration (Versuche No. 12 und 13) ca. 3 mgr, also ca. $^3/_4$ %. Es erschien mir auch hier zweckmässig, die Fällungen in 5fach normal salzsaurer Lösung vorzunehmen, da die Fehler bei diesem Säuregehalt deutlicher zum Ausdruck kommen und die voraussichtlichen Abweichungen für letztere sich aus den in der Tabelle pag. 36—37 enthaltenen Daten leicht durch Schätzung ermitteln lassen. Natürlich sind diese Versuche nur mit denen von No. 66—72, 73—79 und 80—85, welche sämtliche ebenfalls unter Anwendung von 5 Normal-Salzsäure-Konzentration ausgeführt wurden, sowie mit den Versuchen No. 12 und 13 in Vergleich zu bringen.

4. Versuchsreihe: Fällung einer $^1/_{20}$ Norm.-As_2O_3-Lösung.

No.	As_2O_3 angewandt gr	Arsentrisulfid gefunden gr	Arsentrisulfid berechnet gr	Differenz mgr	Differenz %	Nach d. Zersetzen des Sulfh. m. heiss. Alk. As_2S_3 gefunden gr	As_2S_3 berechnet gr	Differenz in mgr	Differenz in %
86	0,1650	0,2067	0,2051	+1,6	+0,77	0,2050	0,2051	−0,1	0,04
87	0,1650	0,2065	0,2051	+1,4	+0,69	0,2048	0,2051	−0,3	−0,10

5. Versuchsreihe:

Fällung einer $^1/_{50}$ Normal-As_2O_3-Lösung.

No.	As_2O_3 angewandt	Arsentrisulfid gefunden	Arsentrisulfid berechnet	Differenz		Nach d. Zersetzen des Sulfh. m. heiss. Alkohol As_2S_3 gefunden	As_2S_3 berechnet	Differenz in	
	gr	gr	gr	mgr	%	gr	gr	mgr	%
88	0,0660	0,0824	0,0820	+0,4	+0,41	0,0819	0,0820	—0,1	—0,10
89	0,0658	0,0823	0,0818	+0,5	+0,50	0,0818	0,0818	—0,2	—0,20

Aus diesen beiden Versuchspaaren ist ersichtlich, dass die Sulfhydratbildung sich schon bei $^1/_{50}$ Normal-As_2O_3-Konzentration deutlich bemerkbar zu machen beginnt und bei einer $^1/_{20}$ Normal-Konzentration bereits Fehler verursacht, die auch bei bescheidenen Ansprüchen nicht mehr zulässig sein dürften. Bei der Beurteilung der Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten handelt es sich natürlich im Ernstfalle nur um die absoluten Gewichte, nicht um die Prozentzahlen. Denn, erhält man z. B. bei der quantitativen Analyse von 0,5 gr eines arsenhaltigen Erzes mit einem Gehalt von 5 % Arsen 40 mgr As_2S_3, so kommen die etwa gebildeten Sulfhydratmengen, wie aus den Fällungen No. 66—72 hervorgeht, überhaupt nicht mehr in Betracht.

Ausführung der Fällung des Arsentrisulfids

auf Grund der in vorliegender Arbeit gewonnenen Erfahrungen.

Für die quantitative Bestimmung von Arsen als Trisulfid möchte ich nun folgende Vorschriften empfehlen:

In die Lösung, welche das Arsen in der dreiwertigen Form, keine oxydierende Substanzen enthalten soll und in Bezug auf den Arsengehalt von beliebiger Konzentration, in Bezug auf freie Salzsäure von $^1/_{10}$—8fach normal sein darf[1]), wird während 15 Minuten bei Zimmertemperatur ein mässig flotter Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach kurzem Stehen, um den Niederschlag absitzen zu

[1]) Nach Versuchen, über die pag. 27 referiert wurde, kann das Arsen natürlich auch aus $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ normal salzsaurer Lösung gefällt werden; es sind dies Konzentrationen, die in der Praxis wohl kaum in Betracht kommen und ausserdem setzt sich der Niederschlag in diesen Fällen nur sehr langsam ab.

lassen, wird durch ein sorgfältig mit dünner Asbestschicht versehenes Siebröhrchen filtriert, unter anfänglich schwachem und dann starkem Ansaugen mittels der Wasserstrahlpumpe. Die am Becherglas und Einleitungsrohr befindlichen Teilchen von Schwefelarsen lassen sich leicht mit einer Federfahne entfernen. Eventuell noch zurückbleibende kleine Mengen Niederschlag am Fällungsgefäss und der Federfahne löst man am besten in möglichst wenig Ammoniak, säuert schwach mit Salzsäure an und leitet noch kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein.

Ist aus irgend welchen Gründen, z. B. zu Trennungszwecken die Anwendung höherer Fällungstemperaturen geboten, so ist zu berücksichtigen, dass Arsentrioxydlösungen, welche bezüglich der vorhandenen freien Salzsäure bis incl. 5fach normal sind, auf 80° C, solche mit 6fach Normal Säure-Konzentration höchstens auf 45° C und solche mit 7- und 8-fach Normal-Konzentration nur mehr bis 40 bezw. 25° C erhitzt werden dürfen Bei noch höherer Konzentration tritt Verflüchtigung von Arsen als Arsentrichlorid und somit Verluste schon bei Zimmertemperatur ein. Aus demselben Grunde ist es ratsam, eine stark salzsaure Lösung überhaupt nicht lange stehen zu lassen, sondern gleich zu fällen.

Das Arsentrisulfid wird ausgewaschen mit $^1/_{10}$ normal Salzsäure, die man zuvor mit SH_2 sättigt und dann mit reinem, kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Hierauf behandelt man zur Entfernung des etwa mit dem Trisulfid vermengten Schwefels mit heissem rückstandfreiem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und zur Verdrängung des letzteren wieder mit heissem Alkohol.[1]) Bei den von mir meist verarbeiteten Arsenmengen (ca. 0,33 gr As_2O_3 = ca. 0,4 gr As_2S_3) wusch ich zunächst 5mal mit heissem Alkohol, dann 5mal mit Schwefelkohlenstoff und darauf nochmals 5 mal mit heissem Alkohol aus, d. h. ich

[1]) Vor dem Durchsaugen des Schwefelkohlenstoffs ist es ratsam, das Siebröhrchen erkalten zu lassen, widrigenfalls der verdampfende Schwefelkohlenstoff das Asbestfilter in die Höhe hebt. Ein Gleiches ist zu befürchten, wenn vor dem zweiten Auswaschen mit heissem Alkohol der Schwefelkohlenstoff nicht vollständig abgesaugt wurde.

füllte das Siebröhrchen mit der betreffenden Waschflüssigkeit je 5 mal auf. Da der über dem Sieb befindliche, für das aufzugiessende Volumen in Betracht kommende Raum bei meinem Röhrchen ca. 10 ccm beträgt, lässt sich also allgemein für je $^1/_{10}$ gr As_2S_3 25 ccm heisser Alkohol in zwei Raten und 12—13 ccm Schwefelkohlenstoff als vollständig ausreichend bezeichnen, um den eventuell mit dem Niederschlag vermengten, elementaren Schwefel zu beseitigen. Hat man bei Verarbeitung grösserer Arsenmengen oder infolge der vorhergegangenen Fällung bei höheren Salzsäure-Konzentrationen (vgl. Tab. pag. 36—37) Veranlassung, die gebildeten Sulfhydratmengen zu zersetzen, so muss nun das Auswaschen mit heissem Alkohol solange fortgesetzt werden, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Da der heisse Alkohol im Vergleich zum Schwefelkohlenstoff nur langsam filtriert, so empfiehlt es sich, das Arsentrisulfid vor der weiteren Behandlung mit Alkohol bei 110—115° zu trocknen und dann mit einem dünnen, unten abgeplatteten Glasstäbchen[1]) fein zu zerdrücken. Der Alkohol geht nun sehr leicht, fast ohne Ansaugen durch das Asbestfilter und die Zersetzung der Sulfhydratmengen wird sehr erleichtert. War die Lösung nicht sehr stark sauer, so genügt bei Mengen bis zu 0,4 bis 0,5 gr As_2S_3 20maliges Waschen immer, um sämtliches Sulfhydrat zu zerstören und es kann nun bei 110—115° getrocknet und gewogen werden. War die Lösung stärker als 5fach normal salzsauer, so überzeugt man sich durch erneutes Waschen und Trocknen von der Gewichtskonstanz. Bei der Bestimmung kleiner Arsenmengen, etwa von 50 mgr As_2S_3 ab, genügt schon das zur Beseitigung eventuell ausgefallenen Schwefels benützte Quantum heissen Alkohols um sämtliches Sulfhydrat zu zerstören bezw. den Fehler auf einen praktisch zu vernachlässigenden Betrag zu vermindern; handelt es sich um die Bestimmung sehr kleiner Arsenmengen, wie z. B. bei Versuch Nr. 73—85, so genügt bereits einmaliges Auswaschen mit heissem Alkohol und falls nicht die Rücksicht auf etwa mit ausgefallene

[1]) An diesem eventuell hängen gebliebene As_2S_3-Partikelchen lassen sich mit Leichtigkeit durch Alkohol wegspülen.

grössere Schwefelmengen die Anwendung von Schwefelkohlenstoff empfehlen sollte, kann letzteres ganz unterlassen werden, da sich ja kleine Schwefelmengen auch durch heissen Alkohol entfernen lassen. Als Kontrollreaktion dient beim Auswaschen des mit ausgefallenen Schwefels die pag. 22 angegebene Probe.

Als geeignetste Salzsäurekonzentration für die Fällung des Arsens als Trisulfid dürfte sich wohl die einfach normale empfehlen lassen, weil sich hier nur geringe Mengen Sulfhydrat bilden.

Schlussbemerkungen und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die von den älteren Analytikern als sehr zuverlässig betrachtete und auch jetzt noch in fast allen Lehr- und Handbüchern ohne Einschränkung empfohlene Methode der Bestimmung des Arsens als Trisulfid wurde, wie bereits in den einleitenden Bemerkungen (Seite 4 –6) erwähnt, von neueren, kritischeren Autoren mehrfach als mit einer sehr merklichen Fehlerquelle behaftet erkannt. Da die Beseitigung derselben bisher nicht oder nur unvollständig gelang, war man bei nicht allzubescheidenen Ansprüchen in vielen Fällen gezwungen, den Arsentrisulfid-Niederschlag auf einem umständlichen Weg in Arsenpentasulfid oder Magnesiumammoniumarseniat überzuführen. Ein unter Vermeidung dieser Komplikation für alle Fälle giltiges Verfahren der Bestimmung des Arsens als Trisulfid ausgearbeitet zu haben und in Vorschlag bringen zu können, bildet das Hauptergebnis der vorliegenden Bearbeitung eines für den Analitiker sehr wichtigen Problems. In nahezu 100 quantitativ durchgeführten Versuchen habe ich unter planmässiger Variierung der wesentlichsten Bedingungen die nummerischen Daten ermittelt, in denen die Abhängigkeit der Resultate von den Konzentrations- und Temperaturverhältnissen zum Ausdruck kommt und damit die Grenzen festgelegt, deren Ueberschreitung das Endergebnis nachteilig beeinflusst. Die streng systematische Durchführung der ganzen Arbeit, vor allem das konsequente Festhalten an der Regel inner-

halb einer Versuchsreihe immer nur je eine Bedingung zu ändern, war in erster Linie dazu bestimmt, eine der häufigsten Ursachen des oft Jahrzehnte währenden, unverdient guten Rufes so mancher minderwertigen oder selbst wertlosen Methode, nämlich die Kompensation von Fehlern mit entgegengesetzten Vorzeichen nach Möglichkeit auszuschliessen.

Indem ich eine Reihe weniger wichtiger, der Bestätigung, Ergänzung oder Berichtigung älterer Angaben dienender Feststellungen übergehe, fasse ich zum Schlusse die wesentlichsten Ergebnisse im Folgenden zusammen:

1. Die Fällung des in dreiwertiger Form vorhandenen Arsens als Trisulfid ist bei Salzsäurekonzentration von $^1/_{1000}$ Norm.—8 Normal bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige. Bei höherem Salzsäuregehalt treten Verluste durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid ein. (Belege s. pag. 23 bis 24 bezw. Tabelle Seite 36—37).

2. Die Anwendung höherer Temperaturen verschiebt nur die Grenze der beginnenden Verluste durch Verflüchtigung bezüglich der Salzsäurekonzentration nach abwärts auf die Vollständigkeit der Fällung übt sie keinen Einfluss aus. (Belege s. pag. 44—46 bezw. Tabelle S. 48—49). Auch auf die Beschaffenheit der Niederschläge hat die Anwendung höherer Temperaturen keinen merklichen Einfluss.

3. Um die vollständige Fällung durch Schwefelwasserstoff zu erzielen, genügt eine Einleitungsdauer von 15 Min. in allen von mir berücksichtigten Fällen. Im Interesse der systematischen Durchführung habe ich innerhalb der Versuchsreihen an der Einleitungsdauer von 1 Stunde festgehalten und diese nur bei qualitativ ausgeführten Versuchen geändert.

4. Das Auswaschen des gefällten Arsentrisulfidniederschlags, wie es Treadwell auch noch in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs der analytischen Chemie (1907) vorschreibt, ist unbedingt zu verwerfen, da hiebei beträcht-

liche Mengen Arsentrisulfid durch hydrolytische Zersetzung in Lösung gehen[1]). (Belege s. pag. 30).

5. Die Empfindlichkeit der Fällung des Arsens als Trisulfid aus salzsaurer Lösung ist eine überraschend grosse. (Belege s. pag. 52 u. 53). Da aus einer $\frac{\text{Norm.}}{10000}$-Arsenlösung noch sämtliches Arsen gefällt wird, so kann die Fällung als eine so vollständige bezeichnet werden, dass die volle Ausnützung dieser Möglichkeit, sofern überhaupt ein Bedürfnis hiezu vorhanden wäre, lediglich in der Unvollkommenheit der gewöhnlich für analytische Zwecke in Verwendung befindlichen Wägevorrichtungen eine Grenze findet[2]).

6. Die mit dem Arsentrisulfid ausfallenden Sulfhydrat-Mengen, die Ursache der oben erwähnten zum Teil sehr störenden Fehlerquelle, sind im wesentlichen nur abhängig von der bei der Fällung angewandten Salzsäure-Konzentration. Sie bewirken bei Normal Salzsäurkonzentration und darunter eine Erhöhung der Resultate um 0,2—0,4% der Gesamtmenge des Roh-Sulfids, steigen mit zunehmendem Salzsäuregehalt stetig an und erreichen bei 12 Norm. Konzentration einen Betrag von nahezu 4%. Ein Einfluss der Temperatur konnte nur in solchen, für die Praxis überhaupt nicht in Betracht kommenden Fällen konstatiert werden, bei denen das Zusammenwirken höherer Tempera-

---

[1]) Wie alle mit Verlusten verbundenen Modifikationen, wirkt natürlich auch das Auswaschen mit heissem Wasser im Sinne einer Verminderung der infolge eines Sulfhydrat-Gehalts zu hoch ausfallenden As_2S_3-Gewichte; die Verbesserung der Resultate ist jedoch nur eine scheinbare, durch Kompensation zweier Fehler erzielte.

[2]) Nach Versuch Nr. 80—85 wird aus 100 ccm einer $\frac{\text{Norm.}}{10000}$ As_2O_3-Lösung, entsprechend 0,37 mgr As_2S_3 noch sämtliches Arsen gefällt. Dasselbe tritt natürlich ein, wenn nur 10 ccm oder ein noch geringeres Volumen der gleichen Lösung zur Anwendung kommt. Schon bei 10 ccm. beträgt aber der Gehalt nur mehr 0,03 mgr, bei 1 ccm nur noch 0,003 mgr. As_2S_3, also Mengen, die bereits jenseits der Grenze liegen, innerhalb deren sie der Messung mit unseren Vorrichtungen zu[illegible] wären.

turen und Konzentrationsgrade bereits starke Verflüchtigung von Arsen zur Folge hat.

7. Die Reinigung des mit Sulfhydrat beladenen Arsentrisulfid erfolgt durch fortgesetztes Waschen desselben mit kochendem Alkohol bis zur Gewichtskonstanz und führt in allen Fällen, in denen keine Verluste durch Verflüchtigung von Arsentrichlorid infolge Ueberschreitung der für Salzsäure-Konzentration und Temperatur ermittelten Grenzen eintraten, zu vollkommen befriedigenden Resultaten. Diese nähern sich den berechneten Werten so sehr, dass die quantitative Bestimmung des Arsens als Arsentrisulfid in Zukunft den genauesten Methoden, über die die analytische Chemie verfügt, beigezählt werden kann. (Belege siehe Tabelle pag. 36—37 und pag. 48—49).

Anhang.

Versuche über das Verhalten sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids beim Erhitzen im Lufttrockenschrank.

Dieselben hatten den Zweck, zu prüfen, ob die in den Resultaten durch gebildete Sulfhydratmengen verursachten Fehler sich nicht einfach durch ein fortgesetzes Erhitzen im Thermostaten eliminieren lassen.

Als Versuchsmaterial diente mir hiezu die bei den Fällungen Nr. 12—19 und Nr. 22 und 23 erhaltenen Niederschläge, also Arsentrisulfid das aus stark salzsaurer Lösung gefällt und infolgedessen mit verhälnismässig viel Sulfhydrat vermengt war.

Zum Erhitzen wurde die Temperatur 110—115° C gewählt, bei der also nach Versuchen auf Seite 32 noch keine Oxydation des Arsentrisulfids zu befürchten ist und so Gewichtsveränderung auf Kosten dieser ausgeschlossen war.

(Tabelle s. nächste Seite).

Temperatur und Dauer des Erhitzens.	Nr. 12 Arsentrisulfid			Nr. 13 Arsentrisulfid			Nr. 14 Arsentrisulfid			Nr. 15 Arsentrisulfid			Nr. 16 Arsentrisulfid		
	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr	gefunden gr	berechnet gr	Differenz mgr
1 Stunde bei 110—115°	0,4141	0,4103	+ 3,8	0,4136	0,4093	+ 4,3	0,4150	0,4100	+ 5,0	0,4149	0,4098	+ 5,1	0,4160	0,4103	+ 5,7
»	0,4135	»	+ 3,2	0,4132	»	+ 3,9	0,4142	»	+ 4,2	0,4140	»	+ 4,2	0,4154	»	+ 5,1
»	0,4131	»	+ 2,8	0,4129	»	+ 3,6	0,4137	»	+ 3,7	0,4137	»	+ 3,9	0,4148	»	+ 4,5
»	0,4131	»	+ 2,8	0,4128	»	+ 3,5	0,4137	»	+ 3,7	0,4137	»	+ 3,9	0,4148	»	+ 4,5
»				0,4128	»	+ 3,5									

	Nr. 17			Nr. 18			Nr. 19			Nr. 22			Nr. 23		
110—115°	0,4180	0,4098	+ 8,2	0,4182	0,4101	+ 8,1	0,4194	0,4106	+ 8,8	0,4268	0,4107	+ 16,1	0,4229	0,4089	+ 14,0
»	0,4168	»	+ 7,0	0,4170	«	+ 6,9	0,4180	»	+ 7,4	0,4248	»	+ 14,1	0,4201	»	+ 11,2
»	0,4160	»	+ 6,2	0,4170	«	+ 6,9	0,4178	»	+ 7,2	0,4240	»	+ 13,3	0,4199	»	+ 11,0
»	0,4160	»	+ 6,2				0,4178	»	+ 7,2	0,4238	»	+ 13,1	0,4192	»	+ 10,3
»										0,4238	»	+ 13,1	0,4192	»	+ 10,3

Erhitzt man solch sulfhydrathaltiges Arsentrisulfid im Lufttrockenschrank bei 110—115° C, so ist wie vorstehende Tabellen zeigen, eine allmähliche Gewichtsabnahme infolge Zersetzung des Sulfhydrats zu konstatieren. Nach 4—5 stündigem Trocknen bei genannter Temperatur erhält man in der Regel Gewichtskonstanz, jedoch nie ein Gewicht, das dem berechneten theoretischen Wert für das gefällte Arsentrisulfid auch nur annähernd entsprechen würde, sondern durchweg noch viel zu hohe Resultate. Diese Versuche zeigen deutlich wie fest das Arsentrisulfid Schwefelwasserstoff beim Trocknen zurück hält[1]) und nach diesen Erfahrungen wäre es auf alle Fälle sehr umständlich und zeitraubend, die gebildeten Mengen Sulfhydrat durch fortgesetzes Erhitzen (bei 110 bis 115° C) im Lufttrockenschrank zerstören und so den Fehler eliminieren zu wollen.

Versuche über das Verhalten sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids beim Erhitzen in indifferenten Gasströmen (Wasserstoff- und Kohlendioxydstrom).

Das Erhitzen in den genannten Gasströmen sollte über die genaue Zersetzungstemperatur des Sulfhydrats Aufschluss verschaffen, da ein solches im Lufttrockenschrank dies nicht ermöglicht, weil das Arsentrisulfid sich hier bereits vorher zu oxydieren beginnt, bevor alles Sulfhydrat zersetzt ist.

Die Fällung des hiezu verwendeten Trisulfids erfolgte aus 5 fach Normal salzsaurer Lösung und zwar unter genau den gleichen Bedingungen, wie bei den Versuchen Nr. 12 und 13. Es wurde also nach dem Filtrieren, um eventuell den dem Niederschlag beigemengten Schwefel zu entfernen, je 5 Mal mit heissem Alkohol, kaltem Schwefelkohlenstoff und Alkohol gewaschen und dann bei 110° C getrocknet.

---

[1]) S. Linder und H. Pikton (l. c.) fanden, dass beim Trocknen des sulfhydrathaltigen Arsentrisulfids im Wasserstoffstrom erst bei 115° C Schwefelwasserstoff aus demselben fortgeführt wird und Nilson (l. c.) bemerkt ohne nähere Temperaturangabe, dass das Arsentrisulfid auch beim Trocknen hartnäckig etwas Schwefelwasserstoff zurückhält.

Friedheim und Michaelis (l. c.) haben frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Arsentrisulfid vom Filter in ein Schiffchen gebracht und in einer Glasröhre unter Durchleiten von trockener Luft bei 100—103° getrocknet und sie konnten selbst nach 4½ Stunden langem Erhitzen bei dieser Temperatur noch nachweisen, dass Schwefelwasserstoff aus dem Niederschlag weggeht.

Nr.	As_2O_3	As_2S_3		
	abgewogen	gefunden	berechnet	Differenz in
	gr	gr	gr	mgr
90	0,3298	0,4130	0,4100	+ 3,0
91	0,3304	0,4148	0,4107	+ 4,1
92	0,3304	0,4138	0,4107	+ 3,1
93	0,3298	0,4128	0,4100	+ 2,8
94	0,3296	0,4128	0,4098	+ 3,0
95	0,3304	0,4139	0,4107	+ 3,2
96	0,3298	0,4130	0,4100	+ 3,0
97	0,3300	0,4131	0,4103	+ 2,8

Um die Siebröhrchen auch für diese Zwecke benützen zu können, brauchten dieselben nur die eine Abänderung zu erfahren, dass der gewöhnliche Deckel derselben durch einen solchen mit Abzugsrohr ersetzt wird. Zum Erhitzen benützte ich einen Thermostaten, wie er beim Arbeiten mit Liebig'schen Enten angewandt wird. Der verwendete Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure bereitet. Zu seiner Reinigung passierte er zuerst eine alkalische Blei- und eine Kaliumpermanganatlösung. Hierauf wurde er durch konzentrierte SO_4H_2 getrocknet und dann über zwei glühende Kupferspiralen geleitet um ihn ganz frei von Sauerstoff zu bekommen; endlich wurde er nochmals durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure geschickt. Das zur Verwendung kommende Kohlendioxyd wurde im Thiele'schen Apparat der mit Schwefelsäure gefüllt war und in den eine 50% Kaliumkarbonatlösung eintropfte, dargestellt. Der Gasstrom wurde zunächst durch eine alkalische Bleilösung und durch Chlorcalcium-Röhren über glühende Kupferspirale geleitet, zum Schluss noch durch konzentrierte Schwefelsäure.

Erhitzen im Wasserstoffstrom:

Temperatur und Dauer des Erhitzens.	Nr. 90 Arsentrisulfid gefunden gr	berechnet gr	Gewichts-Verlust mgr	Nr. 91 Arsentrisulfid gefunden gr	berechnet gr	Gewichts Verlust mgr	Nr. 92 Arsentrisulfid gefunden gr	berechnet gr	Gewichts-Verlust mgr	Nr. 93 Arsentrisulfid gefunden gr	berechnet gr	Gewichts-Verlust mgr
	0,4130	0,4100		0,4148	0,4107		0,4138	0,4107		0,4128	0,4100	
1 Std. bei 120° C	0,4124	»	0,6	0,4142	»	0,6	0,4132	»	0,6	0,4123	»	0,5
» » 130° »	0,4124	»	—	0,4140	»	0,2	0,4128	»	0,4	0,4120	»	0,3
» » 140° »	0,4108	»	1,6	0,4122	»	1,8	0,4114	»	1,4	0,4108	»	1,2
» » 150° »	0,4094	0,4100	1,4	0,4105	0,4107	1,7	0,4100	0,4107	1,4	0,4092	0,4100	1,6
» » 150° »	0,4090	»	0,4	0,4100	»	0,5	0,4094	»	0,6	0,4088	»	0,4

Erhitzen im Kohlendioxydstrom:

	Nr. 94			Nr. 95			Nr. 96			Nr. 97		
	0,4128	0,4098		0,4139	0,4107		0,4130	0,4100		0,4131	0,4103	
1 Std. bei 120° C	0,4124	»	0,4	0,4132	»	0,7	0,4126	»	0,4	0,4128	»	0,3
» » 130° »	0,4120	»	0,4	0,4126	»	0,6	0,4122	»	0,4	0,4126	»	0,2
» » 140° »	0,4102	»	1,8	0,4110	»	1,6	0,4104	»	1,8	0,4106	»	2,0
» » 150° »	0,4092	0,4098	1,0	0,4098	0,4107	1,2	0,4096	0,4100	0,8	0,4100	0,4103	0,6
» » 150° »	0,4086	»	0,6	0,4094	»	0,4	0,4092	»	0,4	0,4096	»	0,4

Diese Trockenversuche haben meine früheren Beobachtungen bestätigt, dass sich die beim Fällen des Arsentrisulfids gebildeten Sulfhydratmengen nur sehr langsam und erst bei höherer Temperatur vollständig zersetzen. Beim Erhitzen auf 120—130° C tritt nur geringe Gewichtsabnahme ein. Die Hauptzersetzung findet erst bei 140—150° statt und nach 1—2 stündigem Erhitzen bei genannter Temperatur erhält man einen Zahlenwert, der unter der berechneten Menge reinen Arsentrisulfids liegt.

Beim Erhitzen solch sulfhydrathaltigen Trisulfids im Wasserstoff- wie im Kohlendioxydstrom tritt nun die merkwürdige Erscheinung auf, dass sich bereits schon bei 120° schwache weisse Beschläge im Abzugsröhrchen zeigen. Dieselben werden bei 130° merklich stärker und bei 140° und in einigen Fällen erst bei 150° bilden sich auch noch schwachgelbliche Beschläge. Die Beschläge lösen sich nicht in Schwefelkohlenstoff, jedoch vollständig in Kalilauge. Säuert man eine solche Lösung mit Salzsäure an und leitet Schwefelwasserstoff ein, so fällt Arsentrisulfid aus. Das Trocknen in diesen Gasströmen bei den obigen Temperaturen hat also einen Arsenverlust zur Folge und eignet sich in folgedessen nicht zur Zersetzung des Sulfhydrats. Das einzige Mittel um dies zu erreichen, ohne einen Verlust an Arsen befürchten zu müssen, ist das Behandeln mit kochend heissem Alkohol. Die Farbe des Arsentrisulfids änderte sich bei den angestellten Trockenversuchen im Gegensatz zum Trocknen im Luftstrom (s. pag. 34) nicht. Es erscheint wohl während des Erhitzens etwas dunkler, wird aber beim Erkalten wieder heller.

Nachschrift.

Wie bereits von mehreren Autoren (siehe Litteraturübersicht Seite 1—6) beobachtet wurde und auch im Laufe dieser Arbeit wiederholt bestätigt werden konnte, ergeben sich bei der Fällung von Arsentrisulfid aus salzsaurer Lösung durchweg, namentlich aber bei hohem Salzsäuregehalt bedeutende Gewichtsüberschüsse über den normal erwartenden Wert. Bisher wurden dieselben ausnahmslos einem Gehalt an angelagertem Schwefelwasserstoff zugeschrieben, bezw. auf die Bildung von Sulfhydrat zurückgeführt und diese Anschauung durch Schwefelbestimmungen als zutreffend gestützt. In vorliegender Arbeit, die sich in erster Linie zur Aufgabe stellte, die Grösse der Fehler unter den verschiedenen möglichen Bedingungen zu ermitteln, wurde zunächst davon abgesehen auf diese Frage, die anscheinend als gelöst zu betrachten war, näher einzugehen. Nach Abschluss bezw. während der Drucklegung derselben wurden nun auch noch nach dieser Richtung hin zunächst einige qualitative Versuche angestellt und sie ergaben das überraschende Resultat, dass die erwähnten Gewichtsüberschüsse, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Teil einem Chlorgehalt, der mit zunehmender Salzsäurekonzentration beständig steigt, zugeschrieben werden müssen.

Ueber die in Betracht kommenden Mengen geben folgende zwei Analysen Aufschluss:

1. 0,3303 gr As_2O_3 ergaben bei der Fällung in der Kälte aus 8fach normal salzsaurer Lösung 0,4178 gr As_2S_3 berechnet 0,4106 gr As_2S_3 also Differenz + 7,2 mgr.

Bestimmung des Gesamt-Chlorgehalts: Der getrocknete Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen, in chlorfreier Kalilauge gelöst, die Lösung mit (ebenfalls chlorfreier) Schwefelsäure angesäuert und noch kurze Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfil-

triert, das Filtrat nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit wenig Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt.

Gefunden 25,0 mgr AgCl = 6,1 mgr Chlor.

2. 0,3300 gr As_2O_3 ergaben unter denselben Verhältnissen gefällt: 0,4182 gr As_2S_3 berechnet 0,4103 gr As_2S_3 also + 7,9 mgr.

a) Bestimmung des mit heissem Alkohol in Lösung gehenden Chlors: Der getrocknete Niederschlag wurde nun wie bei den früheren Versuchen mit kochend heissem Alkohol bis zur Gewichtskonstanz ausgewaschen. Dabei konnte eine Gewichtsabnahme von 8,2 mgr festgestellt werden, der Niederschlag wog nur mehr 0,4100 gr As_2S_3.

Die alkoholischen Waschwässer, die nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff enthielten, (der grösste Teil desselben war durch das Absaugen fast vollkommen entwichen) wurden nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat gefällt. Der auf diese Weise gefundene Chlorgehalt betrug 4,9 mgr.

b) Bestimmung des im Sulfidniederschlag zurückgebliebenen Chlorgehalts: Der bis zur Gewichtskonstanz ausgewaschene Niederschlag wurde nun in reiner Kalilauge gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, Schwefelwasserstoff eingeleitet, abfiltriert und wie oben auf Chlor geprüft.

Gefunden 2,8 mgr AgCl = 0,7 mgr Chlor.

Die beiden Chlormengen zusammen ergaben also 4,9+0,7 = 5,6 mgr. Der gesamte Ueberschuss hingegen beträgt 7,9 mgr also bleibt eine Differenz von 2,3 mgr, die vermutlich noch einem neben dem Chlorgehalt vorhandenen Sulfhydratgehalt zugeschrieben werden kann.

Die Versuche zur genaueren Aufklärung dieser Verhältnisse werden fortgesetzt.